

PTO 08-7234

CC=JP  
DATE=20010828  
KIND=A  
PN=2001-233611

SILICA GROUP MICROPARTICLES, METHOD OF PRODUCING  
DISPERSANT WITH THE SAME PARTICLES AND BASE MATERIAL WITH  
COATING FILM

[SHIRIKA-KEI BIRYUSHI, GAI-BIRYUSHI BUNSAN'EKI-NO SEIZO  
HOHO OYOBI HIMAKU-TSUKI KIZAI]

HIROYASU NISHIDA

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. September 2008  
TRANSLATED BY: SCHREIBER TRANSLATIONS, INC.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	2001-233611
DOCUMENT KIND	(12):	A
PUBLICATION DATE	(43):	20010828
APPLICATION NUMBER	(21):	2000-48277
APPLICATION DATE	(22):	20000224
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C 01 B 33/193 ; // C 09 C 1/28
PRIORITY COUNTRY	(33):	NA
PRIORITY NUMBER	(31):	NA
PRIORITY DATE	(32):	NA
INVENTORS	(72):	NISHIDA, HIROYASU; NAKAI MITSURU; HYOHAKU, YUJI; KOMATSU, MICHIO
APPLICANT(S)	(71):	SHOKUBAI KASEI INDUSTRIES, LTD.
DESIGNATED CONTRACTING STATES	(81):	NA
TITLE	(54):	SILICA GROUP MICROPARTICLES, METHOD OF PRODUCING DISPERSANT WITH THE SAME PARTICLES AND BASE MATERIAL WITH COATING FILM
FOREIGN TITLE	[54A]:	SHIRIKA-KEI BIRYUSHI, GAI-BIRYUSHI BUNSAN'EKI-NO SEIZO HOHO OYOBI HIMAKU- TSUKI KIZAI

[Claim]

[Claim 1]

Silica group microparticles having a mean particle diameter of 5 nm to 300 nm, the invention characterized as follows. Said microparticles are hollow spherical shapes wherein a cavity is formed inside an outer shell having fine holes and containing a solvent and / or gas when said microparticles are regulated inside said cavity;

[Claim 2]

Silica group microparticles as described in Claim 1 wherein a precursor substance used to form the abovementioned cavity remains inside said cavity;

[Claim 3]

Silica group microparticles as described in Claim 1 or Claim 2 wherein the thickness of the abovementioned outer shell is in the range of 1 nm to 50 nm and the mean particle diameter is in the range of  $1/50$  to  $1/5$ ;

[Claim 4]

Silica group microparticles as described in Claim 1 through Claim 3 wherein the abovementioned outer shell is comprised of a coating layer;

[Claim 5]

Silica group microparticles as described in Claim 1 through Claim 4 wherein the abovementioned fine holes are closed and the abovementioned cavity is sealed by the abovementioned outer shell;

[Claim 6]

A method of producing the silica group microparticle dispersion which is made up of the following steps (a) through (c).

(a) a step wherein an aqueous solution of silicate and / or an acidic silicic acid solution and an inorganic compound aqueous solution which is soluble in alkali are added simultaneously to an alkali aqueous solution in which an alkali aqueous solution having a pH of 10 or above or an alkali aqueous solution having a pH of 10 or above in which seed particles have been dispersed, and the kernel particle dispersion is prepared wherein the mol ratio of  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  when the silica is expressed as  $\text{SiO}_2$  and an inorganic compound other than silica is expressed as  $\text{MO}_x$  is within the range of 0.3 to 1.0.

(b) a step wherein a silica source is added to the abovementioned kernel particle dispersion and a first silica covering layer is formed on the kernel particles

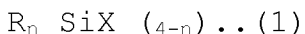
(c) a step wherein acid is added to the abovementioned

dispersion and all or part of the elements making up the abovementioned kernel particles are removed.

[Claim 7]

A method of producing the silica group microparticle dispersion as described in Claim 6 wherein the abovementioned removal is carried out so that the concentration of the kernel particles in the kernel particle dispersion is converted to an oxide within a range of 0.1 to 50 wt. %;

[Claim 8] A method of producing the silica group microparticle dispersion as described in Claim 6 or Claim 7 wherein an alkali aqueous solution and the organic silicon compound represented by chemical formula (1) and/or a partial hydrolyte thereof are added to the microparticle dispersion obtained in step (c) as described in Claim 6 and a second silica covering layer is formed on said microparticles;



[where R: a non-substituted or substituted hydrogen carbide group having 1 to 10 carbon atoms; X: an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, a silanol group, halogen or hydrogen; n: an integer from 0 to 3]

[Claim 9]

A method of producing the silica group microparticle

dispersion wherein the microparticle dispersion obtained in Claim 8 is subjected to water and heat treatment at 50 to 350°C;

[Claim 10]

A method of producing the silica group microparticle dispersion wherein the microparticle dispersion obtained in Claim 8 or Claim 9 is dried, then subjected to atmospheric pressure or depressurized and subjected to heat treatment at 400 to 1200°C;

[Claim 11]

A base material formed wherein a coating containing the silica group microparticles as described in any of Claim 1 through Claim 5 or the silica group microparticles obtained by using the method of production mentioned in any of Claim 6 through Claim 10 and the matrix used to form the covering is formed singly or is formed on the surface of the base material along with another covering.

[Detailed Description of Invention]

[0001]

[Technical Field] The present invention relates to hollow cylindrical silica group microparticles having cavities inside the outer shell, a method for producing the silica group microparticle dispersion and a base material such

that a coating including the abovementioned silica group microparticles is formed on the surface of the base material.

[0002]

[Description of the Prior Art]

There are well-known prior-art hollow silica particles having a particle diameter of approximately 0.1 to 300  $\mu\text{m}$  (Laid-Open Patent Specification 6-330606, Laid-Open Patent Specification 7-013137). In addition, the Table in Patent Publication 2000-500113 discloses a method of producing hollow particles made of a dense silica shell by precipitating activated silica from a silicic acid alkali metallic aqueous solution on a core made up of a material other than silica and removing said material without breaking the silica shell. In addition, Laid-Open Patent Specification 11-029318 describes well-known micro-size spherical silica particles, wherein the outer periphery part is a shell, the center part is hollow and the shell is dense on the outside and has a core shell structure having a concentrated inclined structure which is as coarse as the inside. In addition, the inventors have proposed that complex oxide microparticles having a low index of refraction can be obtained by first completely covering the

surface of the porous inorganic oxide microparticles with silica and the like (Laid-Open Patent Specification 7-133105).

[0003]

[Problems Which the Present Invention is Intended to Solve]

The present invention is a further development of the invention described in the abovementioned Laid-Open Patent Specification 7-133105 and it is an object of the present invention to obtain silica group microparticles with a low index of refraction and to obtain hollow spherical silica group microparticles having a cavity inside the outside shell by using porous complex oxide particles as kernel particles. It is another object of the present invention to provide a method of producing the abovementioned hollow spherical silica group microparticle dispersion and a base material with attached coating wherein a coating containing said silica group microparticles is formed on the surface of the base material, having a low index of refraction, outstanding adhesion to resin and the like, outstanding strength and reflection protection performance and the like. It aims specifically to improve the index of refraction of the silica group microparticles to specifically 0.01 to 0.02 and above and it is an object of



the invention to improve the value of the reflectance of the light beams of a wavelength of 550 nm for the base material with attached coating to 0.1 to 0.2 % and above.

[0004]

[Means Used to Solve the Problems]

The silica group microparticles in the present invention have a mean particle diameter of 5 nm to 300 nm; said microparticles are hollow and spherical such that a cavity is formed inside the outer shell which has fine holes; and contains a solvent and / or a gas when said

/3

microparticles are adjusted inside said cavity. The precursor substance used to form the abovementioned cavity should remain inside said cavity. The thickness of the abovementioned outer shell should be within the range of 1 nm to 50 nm and the mean particle diameter should be within the range of 1/50 to 1/5. The abovementioned outer shell should be made up of a plurality of coating layers.

[0005]

The method for producing the silica group microparticle dispersion in the present invention is made up of the following steps (a) through (c).

(a) a step wherein an aqueous solution of silicate and / or an acidic silicic acid solution and an inorganic compound aqueous solution which is soluble in alkali are added simultaneously to an alkali aqueous solution in which an alkali aqueous solution having a pH of 10 or above or an alkali aqueous solution having a pH of 10 or above in which seed particles have been dispersed, and the kernel particle dispersion is prepared wherein the mol ratio of  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  when the silica is expressed as  $\text{SiO}_2$  and an inorganic compound other than silica is expressed as  $\text{MO}_x$  is within the range of 0.3 to 1.0.

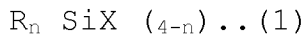
(b) a step wherein a silica source is added to the abovementioned kernel particle dispersion and a first silica covering layer is formed on the kernel particles.

(c) a step wherein acid is added to the abovementioned dispersion and all or part of the elements making up the abovementioned kernel particles are removed.

[0006]

The abovementioned removal should be carried out within a range of 0.1 to 50 wt. % when the concentration of the kernel particles in the kernel particle dispersion is converted to an oxide. An organic silicon compound represented by the chemical formula (1) and / or a partial

hydrolyte of it are added to the microparticle dispersion obtained in the abovementioned step (c) and a second silica group coating layer should be formed on said microparticles.



[where R: a non-substituted or substituted hydrogen carbide group having 1 to 10 carbon atoms; X: an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, a silanol group, halogen or hydrogen; n: an integer from 0 to 3]

The abovementioned microparticle dispersion obtained should be water and heat-processed at 50 to 350°C. After the abovementioned microparticle dispersion obtained is dried, it is subjected to atmospheric pressure or depressurized and should be heated to 400 to 1200°C.

[0007]

The base material with coating in the present invention is such that a coating containing silica group microparticles and coating formation matrix as described in any of the sections above is formed singly or along with another coating on the surface of a base material

[0008]

[Mode of Working the Present Invention]

Next, we shall explain a suitable mode of working the present invention.

#### 1. Silica Group Microparticles

The silica group microparticles in the present invention have cavity 20 inside the outer shell 10 which is made up of a silica group inorganic oxide, as indicated in Figure 1 (a). The silica group inorganic oxide contains (1) a single silica layer; (2) a single layer or a complex oxide made up of silica and an inorganic oxide other than silica; and (3) a double layer consisting of the abovementioned layer (1) and layer (2). Outer shell 10 may be porous and have fine holes and said fine holes may be closed and cavity 20 may be sealed through operations which will be discussed further on. As indicated in Figure 1 (b), outer shell 10 may consist of a plurality of silica group coating layers made up of a first silica coating layer 11 and a second silica coating layer 12. The fine holes in outer shell 10 are closed by setting in place second silica coating layer 12 and the outer shell 10 becomes denser and the microparticles can be obtained which seal in cavity 220 inside outer layer 10.

[0009]

The thickness of the first silica coating layer should be within the range of 1 to 50 nm and particularly within the range of 5 to 20 nm. When the thickness of the first silica coating layer is less than 1 nm, it is difficult to maintain the particle shape when part of the constituent elements of the spherical kernel particles, to be discussed further on, is removed and it is difficult to obtain spherical microparticles. In addition, it is difficult for a partial hydrolyte and the like of the organic silicon compound to go through the fine holes when the second silica coating layer is formed and to remove the kernel particle constituents. On the other hand, when the thickness of the first silica coating layer exceeds 50 nm, it is difficult to remove the constituent which makes up the kernel particles in the next step. In addition, the proportion of the cavity in the spherical microparticles declines and the lowering of the index of refraction is insufficient. In addition, the thickness of outer shell 10 should be within the range  $1/50$  to  $1/5$  of the mean particle diameter, to be discussed further on. When the particle diameter is large and dissolution and removal are carried out using an acid for microparticles having a thin outer shell when part of the constituent elements of the kernel

particles are removed, the fine holes in the first silica coating layer become too large due to the repetition operations, they are broken and it is no longer possible to retain the spherical shape of the kernel particles. The thickness of the second silica coating layer should be within the range of 1 to 50 nm as indicated above when combined with the thickness of first silica coating layer 11, and in particular should be within the range of 20 to 49 nm in order to densify outer shell 10.

[0010]

A gas which sometimes infiltrates a solvent and /or during drying is present when these silica group microparticles are prepared for cavity 20. In addition, a precursor substance 22 used to form the cavity, to be discussed further on, may remain. As indicated in Figure 1 (c), precursor substance 22 sometimes adheres to outer shell 10 and it may take up most of the inside of cavity 20, as indicated in Figure 1 (d). Precursor substance 22 is a porous substance which remains after part of the constituent elements have been removed from the kernel particles used to form the first silica coating layer. Porous complex oxide particles made up of silica and an inorganic compound other than silica are used for the

kernel particles. The inorganic compound may be  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  and the like and may be used singly or in combinations of two or more. The two or more inorganic oxides may be  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  and the like. Furthermore, the abovementioned solvent or gas is also present inside the fine holes of this porous substance. When large quantities of the constituent elements are removed as this time, the volume of hollow 20 increases, spherical microparticles with a low index of refraction are obtained and the transparent coating is obtained by compounding said spherical microparticles having a low index of refraction and

/4

outstanding reflection prevention capabilities.

[0011]

The mean particle diameter of the spherical microparticles in the present invention should be within the range of 5 to 300 nm. When the mean particle diameter is less than 5 nm, the proportion of the volume of outer shell 10 in the spherical microparticles increases and the proportion of the volume of cavity 20 declines. On the other hand, when the mean particle diameter exceeds 300 nm, it is difficult to obtain a stable dispersion and the

transparence of the coating and the like containing said fine particles readily declines. The ideal mean particle diameter of the silica group fine particles is within the range of 10 to 200 nm. Furthermore, the abovementioned mean particle diameter is found by using the active light scattering method.

[0012] 2. Method of Producing Microparticle Dispersion

The method of producing the silica group microparticle dispersion in the present invention is comprised of the abovementioned steps (a) through (c). We shall describe it in sequence as follows.

(a) Preparation of kernel particle dispersion

One or two or more types of silicate selected from alkali metal silicate, ammonium silicate and an organic base silicate should be used as the silicate. Alkaline metal silicates include sodium silicate (water glass) and potassium silicate; the organic base may be tetraethyl ammonium salt and other quaternary ammonium salts, monoethanol amine, diethanol amine, triethanol amine and other amines. Ammonium silicates or organic base silicates include alkaline solutions containing ammonia in a silicate solution, quaternary ammonium hydroxides, amine compounds



and the like. A silicic acid solution obtained by removing the alkali by processing a silicic acid alkali aqueous solution using a positive ion exchange resin and removing the alkali can be used as the acid silicic acid solution. In particular, an acidic silicic acid solution having pH 2 to pH 4 whose  $\text{SiO}_2$  concentration is approximately 7 wt. % and under is suitable. An alkali-soluble inorganic compound should be used as the raw material for the inorganic oxide and the abovementioned alkali metal salt or alkali earth meal salt of the abovementioned metal or non-metal oxy acid, ammonium salt and quaternary ammonium salt may be used. More specific examples are sodium aluminate, sodium tetraborate, zirconyl ammonium carbonate, potassium antimonate, potassium stannate, sodium aluminosilicate, sodium molybdenate, ammonium cerium nitrate, sodium phosphate and the like.

[0013]

In preparing the kernel particle dispersion, an alkali aqueous solution of the abovementioned inorganic compound is prepared separately beforehand or a mixed aqueous solution is prepared and added gradually to an alkali aqueous solution having pH 10 or greater while stirring in accordance with the proportion of the complex of silica and

inorganic oxide other than silica for the target aqueous solution. The proportion of the silica raw material and the inorganic oxide added to the alkali aqueous solution is such that the mol ratio  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  when the silica constituent is expressed as  $\text{SiO}_2$  and the inorganic compound other than silica is expressed as  $\text{MO}_x$  should be in the range of 0.3 to 1.0 and particularly in the range of 0.35 to 0.85. When the  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  ratio is less than 0.3, the volume of the abovementioned cavity cannot be sufficiently increased. On the other hand, when the ratio of  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  exceeds 1.0, it is difficult to obtain spherical kernel particles. As a result, the proportion of the volume of the cavity in the hollow microparticles obtained declines. As long as mol ratio  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  is within the range of 0.3 to 1.0, the structure of the kernel particles consists mainly of a structure wherein the silicon and the elements other than silicon bond with one another through oxygen. This means that the oxygen atoms bond with four silicon atom bond, there are many structures wherein element M which is not silica bonds with the oxygen atoms. It adjoins element M and the silicon atoms can be removed as silicic acid monomers and oligomers when element M which is not silica is removed in step (c) to be discussed further on.

[0014]

When the production method in the present invention is used, a dispersion of seed particles may be used as the starting material when a kernel particle dispersion is prepared. In this case, the seed particles may be  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  and other inorganic oxides or complex compounds thereof such as  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and other microparticles may be used. Usually sols of these may be used. This seed particle dispersion can be prepared by using a well-known prior-art method. For example, it can be obtained by adding a metal salt which corresponds to the abovementioned inorganic oxide, a mixture of a metal salt or an acid or an alkali added to a metal alkoxide and the like, hydrolyzing it and obtaining it by ageing as needed. These are added while stirring like the method in which the solution of the abovementioned compound in the seed particle dispersion with pH adjusted to 10 and above is added to the abovementioned alkali aqueous solution. Even in this case, things are left to take their natural course without controlling the pH of the dispersion. Thus, when the seed particles are used as seeds and the kernel particles are grown, it is easy to control the particle diameter of the particles grown and the particle diameters can be made

uniform. The proportion of the silica raw material and the inorganic oxide added when adding to the seed particle dispersion is within the same parameters as when these were added to the abovementioned silica aqueous solution. The abovementioned silica raw material and inorganic oxide raw material have a high solubility on the alkali side.

However, when both of these are mixed in a pH region with high solubility, the solubility of the silicic acid ions and the aluminic acid ions and other oxo acid ions declines, these complexes are deposited and grow into colloid particles or they are deposited on the seed particles and particle growth occurs. As a result, when the colloid particles are deposited and grown, the pH need not be controlled as was the case in the prior art.

[0015]

When the abovementioned kernel particle dispersion is being prepared, a hydrolyte of the organic silicon compound indicated in the abovementioned chemical formula (1) as a silica raw material may be added to the alkali aqueous solution. Specific examples of the organic silicon compound are: tetramethoxy silane, tetraethoxy silane, tetraisopropoxy silane, methyl trimethoxy silane, dimethyl dimethoxy silane, phenyl trimethoxy silane, diphenyl

dimethoxy silane, methyl triethoxy silane, dimethyl

/5

diethoxy silane, phenyl triethoxy silane, diphenyl diethyl silane, isobutyl trimethoxy silane, vinyl trimethoxy silane, vinyl tris ( $\beta$  methoxyethoxy) silane, 3,3,3-trifluoropropyl trimethoxy silane, methyl-3,3,3-trifluoropropyl dimethoxy silane,  $\beta$ -(3,4 epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -glycydoxytripropyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -glycydoxy propyl methyl diethoxy silane,  $\gamma$ -glycydoxy propyl triethoxy silane,  $\gamma$ -methacryloxy propyl methyl dimethoxy silane,  $\gamma$ -methacryloxy propyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -methacryloxy propyl methyl diethoxy silane,  $\gamma$ -methacryloxy propyl triethoxy silane, N- $\beta$  (aminoethyl)  $\gamma$ -aminopropyl methyl dimethoxy silane, N- $\beta$  (aminoethyl)  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxy silane, N- $\beta$  (aminoethyl)  $\gamma$ -aminopropyl triethoxy silane,  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -aminopropyl triethoxy silane, N-phenyl- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -mercapto propyl trimethoxy silane, trimethyl silanol, methyl trichlorosilane, methyl dichlorosilane, dimethyl dichlorosilane, trimethyl chlorosilane, phenyl trichlorosilane, diphenyl dichlorosilane, vinyl trichlorosilane, trimethyl bromosilane, diethyl silane and the like. The abovementioned organic silicic acid compounds where n is 1

to 3 have poor hydrophilicity so that steps should be taken to see that they can be mixed together uniformly in the reaction group by hydrolyzing them in advance. A well-known method of hydrolyzing these organic silicic acid compounds can be used for hydrolysis. When a hydroxide of an alkaline metal and aqueous ammonia, amines and other basic solvents is used as the hydrolyzing solvent, these basic solvents are removed after hydrolysis and can be used for the acidic solution. In addition, when an organic acid and inorganic acid and other acidic solvents are used and the hydrolyte is prepared, hydrolysis is carried out and then the acidic solvent should be removed by ion exchange and the like. Furthermore, the hydrolyte of the organic silicon compound obtained should be used in the form of an aqueous solution. Here, by "aqueous solution" is meant the state wherein the hydrolyte is a gel, is not cloudy and is transparent.

#### [0016] (b) Forming First Silica Coating Layer

A silicic acid solution obtained by dealcalination of the silica metal salt (water glass) in particular should be used as the silica raw material added. When the kernel particle dispersion medium is used with water alone or when the percentage of water in the organic solvent is high, coating processing may be carried out using a silicic acid

solution. When a silicic acid solution is used, a prescribed amount of silicic acid solution is added to the dispersion and at the same time, alkali is added and the silicic acid solution is precipitated on the surface of the kernel particles. A hydrolyzing organic silicon compound may be added as the silica raw material. The hydrolyzing organic silicon compound may be an alkoxy silane represented by general formula  $R_n Si(OR')_{4-n}$  [where R, R' are an alkyl group, an aryl group, a vinyl group, an acryl group and other hydrogen carbide group,  $n = 0, 1, 2$  or  $3$ ] and particularly should be a tetramethoxy silane, tetraethoxy silane, tetraisopropoxy silane and other tetraalkoxy silanes.

[0017]

The method used for adding may involve adding a solution, made by adding a small amount of alkali or acid as a solvent to a mixed solution of these alkoxy silanes, pure water and alcohol, to the abovementioned kernel particles, hydrolyzing the alkoxy silane and precipitating the silicic acid polymer generated on the surface of said kernel particles. At this time, ammonia, an alkaline metal hydroxide or solvent may be added simultaneously to the dispersion. A variety of inorganic acids and organic acids

may be used as the alkali solvent. Furthermore, coating processing can be carried out through combined use of alkoxy silane and the abovementioned silicic acid solution. In addition, coating processing may be carried out by combined use of an inorganic compound other than the silica source as needed. An alkali-soluble inorganic compound used in the preparation of the abovementioned kernel particles may be used as well. Furthermore, the amount of silica raw material and the inorganic compound added as needed should be sufficient to form a coating layer having the thickness described above. The first silica coating layer must be porous having a large number of fine holes.

#### [0018] (c) Formation of Cavities

Hollow spherical microparticles having cavities inside the first coating layer may be produced as an outer shell by removing part or all of the elements which make up said kernel particles from the kernel particles covered by the abovementioned first coating layer. Several methods can be illustrated for removing part or all of the elements making up the kernel particles which involve dissolving and removing are carried out by adding a mineral acid and an organic acid to said kernel particle dispersion or by ion exchange removal by bringing it into contact with a



positive ion exchange resin. The concentration of the kernel particles in the kernel particle dispersion at this time differs depending on the processing temperature. However, when converted to the oxide, it should be within the range of 0.1 to 50 wt. % and particularly within the range of 0.5 to 25 wt. %. When it is less than 0.1 wt. %, the silica in the first silica coating layer may dissolve and at the same time, the processing efficiency is poor due to the low concentration. In addition, when the concentration of the kernel particles exceeds 50 wt. %, it is difficult to remove the desired amount of the elements which make up the kernel grains only in several stints. The elements other than silica can be removed only by dissolving by adding the acid whereas the solubility of the silica is low so that deposition occurs inside the particles immediately even if a silica monomer is generated. As a result, the amount of silica removed along with the other elements declines and cavities do not form efficiently.

[0019]

The abovementioned elements should be removed until the  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  of the silica group fine particles obtained reaches 0.0001 to 0.2 and particularly 0.0001 to 0.1. The

dispersion used to remove the elements can be washed by ultrafiltration or other well-known washing method. In this

/6

case, if ultrafiltration is carried out after part of the alkaline metal ions in the dispersion, alkaline earth metal ions and ammonium ions and the like is removed, a sol in which microparticles with a high dispersion stability are dispersed is obtained. Furthermore, an organic solvent dispersion sol can be obtained by substitution with an organic solvent as needed. The silica group microparticles dispersed in the dispersion sol obtained in this way are made up of a first silica layer having a porous outer shell and a solvent and / or a gas is contained in the cavity inside. In addition, when the kernel particles have not been completely removed, the porous substance remains inside the cavity. As a result, the hollow microparticles obtained have a low index of refraction and the coating formed using said hollow fine particles has a low index of refraction and a coating having outstanding reflection prevention performance is obtained.

[0020] 2-1 Method of Producing Microparticle Dispersion Having Outer Shell made up of A Plurality of Coating Layers

Following step (c) in the method of manufacturing the

abovementioned microparticle dispersion, a hollow spherical silica group microparticle dispersion made up of a shell having a plurality of coating layers can be produced by adding a forming step for the second silica coating layer. The organic silicon compound indicated in the abovementioned chemical formula (1) in this step may be the same as the organic silicon compound indicated in step (b). In chemical formula (1), when the organic silicon compound wherein  $n = 0$ , it can be used as is. However, when an organic silicon compound wherein  $n = 1$  to  $3$  is used, the same compound as the partial hydrolyte of the organic silicon compound used in the abovementioned step (a) should be used. The thickness of outer shell 10 can be adjusted by forming a second silica coating layer and the thickness of outer shell 10 can ultimately be adjusted to 1 to 50 nm. In addition, after the second silica coating layer has been formed, the abovementioned removing step is not carried out. As a result, the coating layer has only fine holes and it is easy to make it denser by reducing or eliminating altogether the fine holes of the coating layer in the water and heat processing or in the heat processing step.

[0021]

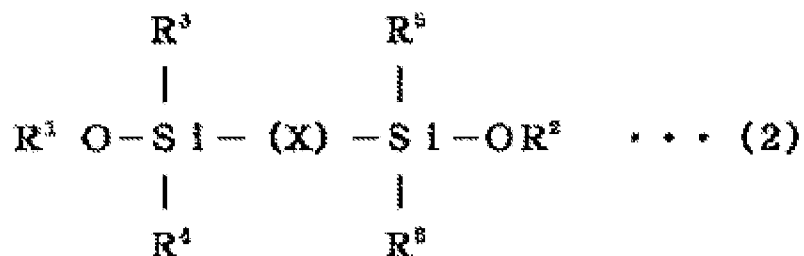
In addition, when the organic silicon compound wherein

n = 1 to 3 is used to form the second silica coating layer the dispersibility in the organic solvent is good and a silica group fine particle dispersion with high hydrophilicity with resin can be obtained. As a result, surface processing can be carried out using a silane coupling agent, however, the dispersibility in organic solvents and the hydrophilicity in resin is outstanding so that this type of processing is by no means mandatory. In addition, when a fluorine-containing organic silicon compound is used to form the second silica coating layer, a coating layer containing fluorine atoms is formed so that the resulting particles have a lower index of refraction and at the same time the dispersibility in organic solvents is good and a silica group microparticle dispersion having a high hydrophilicity in resin can be obtained. This fluorine organic silicon compound may be any of the following: 3,3,3-trifluoropropyl trimethoxy silane, methyl-3,3,3-trifluoropropyl dimethoxy silane, heptadecafluorodecyl methyl dimethoxy silane, heptadecafluorodecyl trichloro silane, heptafluorodecyl trimethoxy silane, trifluoropropyl trimethoxy silane, tridecafluorooctyl trimethoxy silane and compounds and the like represented by the following Chemical Formula (2) as

[Chemical Formula 1].

[0022]

[Chemical Formula 1]



(where  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  may be the same or different and indicate an alkyl group, a halogenated alkyl group, an aryl group, an alkyl aryl group, an aryl alkyl group, an alkenyl group, a hydrogen atom or a halogen atom.  $\text{R}^3$  through  $\text{R}^6$  may be the same or different and indicate an alkoxy group, an alkyl aryl group, a halogenated alkyl group, an aryl group, an alkyl aryl group, an aryl alkyl group, an alkenyl group, a hydrogen atom or halogen atom. X indicates  $-(\text{Ca Hb Fc})=$ ; a indicates an integer which is an even number of 2 or greater; b and c indicate integers which are even numbers of 0 and above.)

[0023]

For example, the methoxy silane represented by  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{12}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$  is a compound represented by the abovementioned chemical formula (2). The hollow fine particles dispersed in the dispersion obtained in this way

can be used to obtain the hollow spherical fine particles like 2. above, except that the outer shell is configured of a porous first silica layer and a second silica layer.

[0024] 2-2 Method of Producing Fine Particle Dispersion With Densified Outer Shell

The hollow spherical silica group fine particle dispersion having a densified outer shell can be obtained by water and heat processing of the fine particle dispersion obtained in the abovementioned 2-1. This means that an alkali aqueous solution should be added as needed to the fine particle dispersion formed on the second silica coating layer with the pH adjusted within a range of pH 8 to 13 and subjected to heat treatment. The heat treatment temperature at this time should be within the range of approximately 50 to 350°C and particularly within the range of 100 to 300°C. The fine holes in the coating layer can be reduced or eliminated altogether by water and heat processing. A solvent and / or gas and a porous substance are left inside the cavity of the outer shell which has been densified with silica group fine particles. Furthermore, when heat processing is carried out, the concentration of the microparticle dispersion obtained in step (c) can be diluted beforehand or concentrated and

processed. In addition, last of all, the dispersion which has been subjected to water and heat processing like the abovementioned step (c) may be washed.

[0025] 2-3. Method of Producing Microparticle Dispersion with Cavity Sealed In Using Outer Shell

The microparticle dispersion obtained in 2-1. above or the microparticle dispersion obtained in 2-2. whose cavities which have not been sealed completely by the outer shell are dried, then subjected to atmospheric pressure or

/7

depressurized and subjected to heat processing at 400 to 1200°C (temperature of 1/3 of the melting point of silica and less than that) so that the hollow spherical silica group microparticles with cavity sealed by the outer shell can be obtained. When the heat processing temperature is less than 400°C, the fine holes in the coating layer cannot be completely closed. Meanwhile, when the heat processing temperature exceeds 1200°C, the silica group microparticles stick to one another and their spherical shape cannot be maintained. The silica group fine particles obtained in this way have no solvent in the cavity so that it is difficult to obtain a dispersion using the regular solvent. However, as the inside is made up only of a gas or of a gas

and a porous substance, the index of refraction of the particles is extremely low and the coating obtained using these particles has a low index of refraction and the base material with attached coating has outstanding reflection prevention performance. In addition, the coating on which these particles are laminated has an excellent adiabatic effect and said particles are useful as an adiabatic material.

[0026] 4. Base Material with Attached Coating

Next, we shall describe the base material with coating in the present invention. The base material may be used for glass, polycarbonate, acrylic resin, PET, TAC and other plastic sheets, plastic film, plastic lens, plastic panel and other base material and to form a coating on the surface of a CRT, fluorescent display tube, liquid crystal display panel and other type of base material. Although this differs depending on the use mentioned above, the coating may be formed alone or a protective coating, hard coating film, flattened coating, high refractive index coating, insulating coating, conductive resin coating, conductive metal microparticle coating, conductive metal oxide microparticle coating and combinations of primer coatings may also be used as needed. Furthermore, when



these are used in combination, the coating in the present invention need by no means be formed on the outermost surface. This type of coating is coated onto the base material by dipping, spraying, spinning, roll-coating the coating solution, to be discussed further on, and other well-known methods, dried and then baked if needed.

[0027]

The abovementioned coating solution is a mixed solution of the abovementioned dispersion (sol) and the coating formation matrix and an organic solvent may be mixed if necessary. The coating forming matrix is a constituent which can form a coating on the surface of the base material and a resin can be selected which is compatible with the adhesiveness with the base material, the hardness, the coating characteristics and other conditions. For example, conventionally used polyester resins, acrylic resins, urethane resins, vinyl chloride resins, epoxy resins, melamine resins, fluorine resins, silicon resins, butyral resins, phenol resins, vinyl acetate resins, ultraviolet light cured resins, electronic beam cured resins, emulsion resins, water-soluble resins, hydrophilic resins, mixtures of these and copolymers of these resins and denatured bodies and other coating resins

or hydrolyte containing organic silicon compounds of the abovementioned alkoxy silanes and the like may be used.

[0028]

When a coating resin is used as a matrix, an organic solvent dispersed sol which has substituted water for alcohol and other organic solvent as the abovementioned sol dispersion medium should be hollow microparticles containing the abovementioned organic group. After the abovementioned microparticles have been processed using a well-known coupling agent as needed, the organic solvent dispersion sol which has been dispersed in the organic solvent and the coating resin are diluted using a suitable organic solvent and used as a coating solution. In this case, when the molecular weight of the coating resin is low or the particle diameter is small, the silica group microparticle dispersion (or silica group microparticles) indicated in 2-2. or 2-3. above should be used so that the coating resin does not enter the cavity of the silica group microparticles. Meanwhile, when the molecular weight of the coating resin is high or the particle diameter is large, the coating resin does not enter the cavity in the hollow fine particles so that the solvent inside the cavity evaporates and drifts and a lower index of refraction

effect is manifested so that the silica group microparticle dispersion indicated in 2. or 2-1. above should be used.

[0029]

Meanwhile, when a hydrolytic organic silicon compound is used as a matrix, water as well as an acid or alkali is added as a catalyst to the mixed solution of the alkoxy silane and alcohol so that the partial hydrolyte of the alkoxy silane is obtained and the abovementioned sol is mixed with it. It is diluted with an organic solvent as needed and can be used as a coating solution. When the hydrolytic organic silicon compound is used as the matrix and the molecular weight of the hydrolyte is great or the particle diameter is large, these do not enter the cavity of the silica group micro fine particles indicated in 2. or 2-1. above. However, the strength of the coating obtained or its adhesiveness to the base material sometimes decline so that a hydrolyte with a low molecular weight or small particle diameter is used as a matrix. In this case, the silica group fine particle dispersion (or silica group fine particles) indicated in 2-2. or 2-3. above should usually be used.

[0030]

The weight proportion of the silica group fine particles in the coating solution and the matrix should be within the range of silica group fine particle/matrix = 1/9 to 9/1. When the weight ratio exceeds 9/1, the coating is insufficiently strong and is impractical. Meanwhile, when the ratio is less than 1/99, the effect of adding the silica group fine particles does not manifest. The index of refraction of the coating formed on the surface of the base material differs depending on the mixing ratio of the silica group microparticle and the matrix constituent as well as on the index of refraction of the matrix used and there is a low index of refraction of 1.20 to 1.42. Furthermore, when the silica group microparticles in the present invention indicated in 2. or 2-1. above are used, the dispersion medium is eliminated and becomes a gap when the coating dries even if the dispersion medium enters the cavity. At the same time, the outer shell has fine holes and the thickness of the outer shell is controlled within the parameters indicated above. As a result, the coating formation constituent made of resin and the like stops at the outer shell. After the resin has been cured, the fine holes of the outer shell is shielded and the cavity inside

the silica group fine particles is maintained. In addition, when the silica group fine particles in the present invention indicated in 2-2. or 2-3. above are used, the outer shell densifies and the solvent and / or gas with a low index of refraction packs and seals the cavity so that the matrix constituent does not enter the cavity.

[0031]

It is recommended that when the index of refraction of the abovementioned base material with coating is less than

/8

1.60, a coating having an index of refraction of 1.60 and above (hereinafter, referred to as "intermediate coating") be formed on the surface of the base material and a coating containing the silica group microparticles in the present invention be formed. As long as the index of refraction of the intermediate coating is 1.60 and above, a base material with coating can be obtained having a great difference in the index of refraction of the coating containing the silica group fine particles in the present invention and having an outstanding reflection prevention performance. The index of refraction of the intermediate microparticles used, the mixing ratio of the metal oxide and the resin and the like as well as the index of refraction of the resin

used. The coating forming coating solution in the intermediate coating is a mixed solution of metal oxide particles and a coating formation matrix. If necessary, the same type of coating containing the silica group fine particles in the present invention can be used and a base material with coating having excellent adhesiveness between both coatings can be obtained by using the same coating formation matrix.

[0032]

[Practical Example] We shall describe the present invention more specifically by using the following practical examples.

[0033] [Practical Example 1]

Producing Silica Group Microparticles (P-1)

We heated a mixture of 100 g of  $\text{SiO}_2$  with a 20 wt. % concentration of silica sol with a mean particle diameter of 5 nm and 1900 g of pure water to 80°C. The pH of this reaction mother liquor was 10.5. At the same time, we added to this mother liquor 9000 g of 1.17 wt. % of a sodium silicate aqueous solution as  $\text{SiO}_2$  and 9000 g of 0.83 wt. of a sodium aluminate aqueous solution as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . During that time, we maintained the temperature of the reaction

solution at 80°C. The pH of the reaction solution immediately after adding increased to 12.5 and there was virtually no change thereafter. After this was added in its entirety, we cooled the reaction solution to room temperature, washed it using an ultrafiltration membrane and produced a solid content concentration of 20 wt. % of an  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  kernel particle dispersion. (step (a)) We added 1,700 g of pure water to 500 g of this kernel particle dispersion and heated it to 98°C. While maintaining this temperature, we added 3,000 g of a silicic acid solution ( $\text{SiO}_2$  concentration of 3.5 wt. %) obtained by dealkalinization of the sodium silicate aqueous solution using a positive ion exchange resin and obtained a kernel particle dispersion which formed the first silica coating layer. (step (b)).

Next, we washed this using an ultrafiltration membrane and added 1,125 g of pure water to 50 g of a kernel particle dispersion which formed the first silica coating layer which had a solid content concentration 13 wt. %. We dropped concentration hydrochloric acid (35.5 %), made the pH 1.0 and carried out dealumination processing. Next, while adding 10 L of a pH 3 hydrochloric acid aqueous solution and 5 L of pure water, we separated the aluminum salt which had been dissolved using an ultrafiltration

membrane. Then, we substituted ethanol for the solvent using the ultrafiltration membrane and produced a silica group microparticle (P-1) dispersion which formed the first silica coating layer with solid content concentration of 20 wt. %.

(step (c))

The thickness, mean particle diameter and  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  (mol ratio) of the first silica coating layer made of these silica group fine particles (P-1 are indicated in Table 1. Here, the mean particle diameter is measured by using the active scattered light method. We measured the index of refraction using Cargill's Series A, AA as a standard diffraction solution and measured it using the following method.

[0034] Method of Measuring Index of Refraction of Particles

- (1) We collected the complex oxide dispersion solution in an evaporator and evaporated the dispersion medium.
- (2) We dried this at 120°C and made a powder of it.
- (3) We dropped two or three drops of a standard refraction solution whose index of refraction was already known on a glass plate and mixed the abovementioned powder with this.
- (4) We carried out the abovementioned operation (3) using a number of different standard refraction solutions and used



the index of refraction of the standard refraction solution when the mixed solution was transparent as the index of refraction of the fine particles.

[0035] Producing Base Material with Transparent Coating (A-1)

We passed the silica group fine particle (P-1) dispersion through an ultrafiltration membrane and substituted ethanol for the water in the dispersion medium. We mixed thoroughly 50 g of this ethanol sol (solid content concentration of 5 wt. %, 3 g of an acrylic resin (Hitaloid 1007, made by Hitachi Kasei (Ltd.) and 47 g of a 1/1 (weight ratio) mixed solvent of isopropanol and n-butanol and prepared the coating solution. We dried this for one minute at 80°C and obtained a base material (A-1) with transparent coating with a transparent film thickness of 100 nm. The total light beam transmittivity of the base material with the transparent coating, the haze, the reflectance of a 550 nm wavelength and the index of refraction of the coating are indicated in Table 2. The total light beam transmittivity and the haze were measured using a spectrophotometer (Ubest-55, from Nippon Bunko Ltd.). In addition, the index of refraction was measured using an ellipsometer (EMS-1, made by ULVAC). Furthermore,

the uncoated PET film had a total beam transmittivity of 90.7 %, the haze was 2.0 % and the reflectance of the beams in a wavelength of 550 nm was 7.0 %.

[0036]

In addition, we made 11 parallel scratches on the surface of the transparent base material with transparent coating (A-1) using a knife horizontally and vertically at 1 mm intervals and used 100 scratches as a measuring mark. We attached cellophane tape to this and evaluated the adhesiveness by classifying the number of measures when the coating did not peel off when the cellophane tape was peeled into the following the stages. Results are indicated in Table 2.

90 or more measuring marks remaining: ©

85 to 89 measuring marks remaining: O

84 or fewer measuring marks remaining: Δ

[0037] Producing Base Material with Transparent Coating (B-1)

We added a small amount of hydrochloric acid to a mixed solution of 20 g of ethyl silicate ( $\text{SiO}_2$  concentration of 28 wt. %), 45 g of ethanol and 5.33 g of pure water and obtained a matrix containing a partial hydrolyte of the

ethyl silicate. In this matrix we mixed 16.7 g of an ethanol sol (solid content concentration of 18 wt. %) in which the dispersion in the silica group fine particles (P-1) were substituted by the ethanol and the solvent and we produced a coating solution. We coated this coating solution onto the surface of a transparent glass plate using the spin method at 500 rpm for 10 seconds. Then, we heat-treated this for 30 minutes at 160°C and obtained a base material with transparent coating (B-1) having a transparent coating thickness of 200 nm. The total light beam transmittivity of this base material with transparent coating (B-1), the haze, the reflectance of light beams at

/9

a wavelength of 550 nm and the index of refraction of the coating are indicated in Table 3. Furthermore, the uncoated glass substrate had a total beam transmittivity of 92.0 %, a haze of 0.7 % and the index of refraction of the light beams with wavelength of 550 nm was 4.0 %.

[0038] [Practical Example 2]

#### Producing Silica Group Fine Particles (P-2)

We carried out the same operations for producing the silica group microparticles (P-1) in Practical Example 1, and obtained a kernel particle dispersion which formed the

first silica coating layer passing through step (a). Then, we washed this using an ultrafiltration membrane and added 1,125 g of pure water to 500 g of a kernel particle dispersion which formed the first silica coating layer which had a solid content concentration of 13 wt. %. We dropped concentrated hydrochloric acid (35.5 %), adjusted the pH to 1.0 and carried out dealumination. Next, while adding 10 L of a hydrochloric acid aqueous solution with pH 3 and 5 L of pure water, we separated the aluminum salt which had been dissolved using an ultrafiltration membrane. We prepared a dispersion of the  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  porous particles from which had been removed part of the constituent elements of the kernel particles which formed the first silica coating membrane (step (c)). We heated a mixture of 1500 g of the abovementioned porous particle dispersion, 500 g of pure water, 1,750 g of ethanol and 626 g of 28 % aqueous ammonia to 35°C. Then, we added 104 g of ethyl silicate ( $\text{SiO}_2$  28 wt. %), coated the surface of the porous particles which formed the first silica coating layer using an ethyl silicate hydrolyzed polycondensate and formed the second silica coating layer. Next, we produced the silica group microparticle (P-2) dispersion with a solid content concentration of 20 wt. % in which the solvent using the ultrafiltration membrane had been

substituted by ethanol. We observed these fine particles (P-2) using a scanning electron microscope (SEM) and many of the fine particles were observed as indicated in Figure 1 (d).

[0039] Producing Base Material with Transparent Coating (A-2) and (B-2)

We carried out the operations as in producing the base material with transparent coating (A-1), (B-2) except that we used the dispersion solution in silica group microparticles (P-2) instead of the dispersion solution in the silica group microparticles (P-1) in Practical Example 1 and obtained the base material with transparent coating (A-2), (B-2).

[0040] [Practical Example 3]

Producing Silica Group Microparticles P-3

We carried out the same operations as in producing the silica group fine particles (P-2) in Practical Example 2, coated the surface of the porous particles which formed the first silica coating layer using an ethyl silicate hydrolyzed polycondensate and formed the second silica coating layer. Next, we concentrated this to a solid content concentration of 5 wt. % using an evaporator. Then,

we added aqueous ammonia having a concentration of 15 wt. % and adjusted the pH to 10. We heat-processed this in an autoclave for two hours at 180°C and produced the silica group microparticle (P-3) dispersion with a solid content concentration of 20 wt. %. We observed the microparticles using a scanning electron microscope (SEM) and many of the fine particles were observed as indicated in Figure 1 (d).

#### Producing Base Material with Transparent Coating (A-3), (B-3)

We carried out the same operations as in producing base material with transparent coating (A-1) and (B-2) in Practical Example 1 except that we used the silica group microparticle (P-3) dispersion instead of the silica group microparticle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and obtained base material with transparent coating (A-3), (B-3).

[0041] [Practical Example 4]

#### Producing Silica Group Microparticles (P-4)

We dried the silica group microparticles (P-3) dispersion obtained in Practical Example 3. Next, we produced the silica group microparticles (P-4) by heat treatment for two hours at 850°C. We observed these microparticles (P-4)

using a scanning electron microscope (SEM). Many microparticles appeared as indicated in Figure 1 (d).

#### Producing Base Material with Transparent Coating (A-4) and (B04)

We carried out the same operations for producing the base material with transparent coating (A-1), (B-1) in Practical Example 1 except that we dispersed the silica group microparticles (P-4) in ethanol and used it as silica group microparticle (P-4) dispersion having a solid content and concentration of 20 and used this instead of using the silica group microparticle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and we obtained the base material (A-4) with transparent coating.

[0042] [Practical Example 5]

#### Producing Silica Group Microparticles (P-5)

We carried out the same operations as in Practical Example 2 except that we used a 0.98 wt. % sodium silicate aqueous solution as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and a 1.02 wt. % sodium aluminate aqueous solution as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in step (a) in Practical Example 1 and produced a silica group microparticle (P-5) dispersion with solid content concentration of 20 wt. % which formed the first silica coating layer and the second silica coating

layer.

Producing Base Material with Transparent Coating (A-5), (B-5)

We carried out the same operations as were used to produce the base material with transparent coating (A-1), (B-1) in Practical Example 1 except that we used a silica group microparticle (P-5) dispersion instead of the silica group fine particle (P-1) dispersion in Practical Example 1.

[0043] [Practical Example 6]

Producing Silica Group Microparticles (P-6)

We coated a surface with porous particles which formed the first silica coating layer as we did in Practical Example 5 using an ethyl silicate hydrolyzed polycondensate and formed the second silica coating layer. Then, we concentrated it to a solid content of 5 wt. % using an evaporator, added aqueous ammonia at 15 wt. % concentration and adjusted the pH to 10. We heat-treated this in an autoclave for two hours at 180°C. We produced the silica group microparticle (P-6) dispersion having a solid content concentration of 20 wt. % in which the solvent was substituted by ethanol using an ultrafiltration membrane.



Producing Base Material with Transparent Coating (A-6), (B-6)

We carried out the same operations as we did to produce the base material with transparent coating (A-1), (B-1) in Practical Example 1 except that we used a silica group fine particle (P-6) dispersion instead of the silica group microparticle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and obtained a base material with transparent coating (A-6), (B-6).

[0044] [Practical Example 7]

Producing Silica Group Microparticles (P-7)

We dried the silica group microparticle (P-6) dispersant obtained in Practical Example 6. Then, we heat-processed it for two hours at 800°C and produced silica group microparticles (P-7).

Producing Base Material with Transparent Coating (A-7), (B-7)

/10

We carried out the same operations as in manufacturing the base material with transparent coating (A-1), (B-1) in

Practical Example 1 except that we dispersed the silica group microparticles (P-7) in ethanol and used it as a silica group microparticle (P07) dispersion with solid content concentration of 20 wt. % and used this instead of the silica group microparticle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and obtained base material with transparent coating (A-7), (B-7).

[0045] [Practical Example 8]

#### Producing Silica Group Microparticles (P-8)

We carried out the same operations as in Practical Example 2 except that we used a 0.76 wt. % sodium silicate aqueous solution as  $\text{SiO}_2$  and a 1.25 wt. % sodium aluminate aqueous solution as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in step (a) in Practical Example 1 and prepared a silica group fine particle (P-8) dispersion with a solid content concentration of 20 wt. % which formed the first silica coating layer and the second silica coating layer. We observed these microparticles using a scanning electron microscope (SEM) and many of the microparticles were observed to be those indicated in Figure 1 (c).

#### Manufacturing Base Material with Transparent Coating (A-8, B-8)

We carried out the same operations as in manufacturing the

base material with transparent coating (A-1), (B-1) in Practical Example 1 except that we used a silica group microparticle (P-8) dispersion instead of the silica group fine particle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and we obtained the base material with transparent coating (A-8), (B-8).

[0046] [Practical Example 9]

Preparing Silica Group Microparticles (P-9)

We heated a mixture of 100 g of a silica sol with a mean particle diameter of 5 nm and 1900 g of pure water to 80°C. The pH of the reaction mother liquor was 10.5. At the same time, we added to the reaction mother liquor 9000 g of a 0.96 wt. % sodium silicate aqueous solution as  $\text{SiO}_2$  and 9000 g of a 1.04 wt. % potassium stannate aqueous solution as  $\text{SnO}_2$ . During that time, we maintained the reaction solution temperature at 80°C. The pH of the reaction solution immediately after adding it increased to 12.5. Thereafter, there was virtually no change. After this had been added in its entirety, we cooled the reaction solution to room temperature, washed it with an ultrafiltration membrane and produced a  $\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  kernel particle dispersion with solid content concentration of 20 wt. %. Next, we carried out the same operations as in Practical Example 1 and formed the

first silica coating layer. Then, we carried out destannation processing and formed the second silica coating layer in the same way as Practical Example 2 and produced the silica group fine particle (P-9) dispersion. We observed the microparticles (P-9) using a scanning electron microscope (SEM) and observed many of the fine particles as indicated in Figure 1 (d).

Manufacturing Base Material with Transparent Coating (A-9),  
B-9)

We carried out the same operations as in manufacturing the base material with transparent coating (A-1), (B-2) in Practical Example 1 except that we used the silica group microparticle (P-9) dispersion instead of the silica group microparticle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and obtained a base material with transparent coating (A-9), (B-9).

[0047] [Comparative Example 1]

Producing Silica Group Microparticles (P-10)

We carried out the same operations as in Practical Example 3 except that we used a 1.5 wt. % sodium silicate aqueous solution as  $\text{SiO}_2$  and a 0.5 wt. % sodium aluminate aqueous solution as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in step (a) in Practical Example 1,

carried out water and heat processing and produced a silica group microparticle (P-10) dispersion with a solid content concentration of 20 wt. %.

#### Manufacturing Base Material with Transparent Coating (A-10), (B-10)

We carried out the same operations as in manufacturing the base material with transparent coating (P-10) except that we used the silica group microparticle (P-10) dispersion instead of the silica group microparticle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and obtained the base material with transparent coating (A-10), (B-10).

[0048] [Comparative Example 2]

#### Producing Silica Group Microparticles (P-11)

We mixed 10 g of silica sol with a  $\text{SiO}_2$  concentration of 20 wt. % and 190 g of pure water, produced a reaction mother liquor and heated it to 95°C. The pH of the reaction mother liquor was 10.5. At the same time, we added to the reaction mother liquor 24,900 g of a sodium silicate aqueous solution with 1.5 wt % as  $\text{SiO}_2$ , 36,800 g of a sodium aluminate aqueous solution with 0.5 wt. % as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . During that time, we maintained the temperature of the reaction solution as 95°C. The pH of the reaction solution

immediately after adding the sodium silicate and the sodium aluminate increased to 12.5 with virtually no change thereafter. After it had been added in its entirety, we cooled it to room temperature, washed it using an ultrafiltration membrane and produced an  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  kernel particle dispersion with solid content concentration of 20 wt. %. Next, we collected 500 g of this kernel particle dispersion, added 1,700 g of pure water and heated it to 98°C. While maintaining the temperature, we added 3,000 g of a silicic acid solution ( $\text{SiO}_2$  concentration of 3.5 wt. %) obtained by dealkalination of the sodium silicate aqueous solution using a positive ion exchange resin and formed a first silica coating layer on the kernel particle surface. We washed the kernel particle dispersion obtained using an ultrafiltration membrane and adjusted it to a solid content concentration of 13 wt. %. Then, we added 1,125 g of pure water to the kernel particle dispersion, dropped concentrated hydrochloric acid (35.5 %), brought the pH to 1.0 and carried out dealumination processing. Then, while adding 10 L of a hydrochloric acid aqueous solution with pH 3 and 5 L of pure water, we separated the aluminum salt which had been dissolved using the ultrafiltration membrane and produced a porous particle dispersion which formed the first silica coating layer. We heated a mixture of 1500 g

of the porous particle dispersion which formed the abovementioned first silica coating layer, 500 g of pure water, 1,750 g of ethanol and 626 g of 28 % aqueous ammonia to 35°C. Then, we added 104 g of ethyl silicate ( $\text{SiO}_2$  28 wt. %) and formed a second silica coating layer using an ethyl silicate hydrolyzed polycondensate on the surface of the porous particles which formed the first silica coating layer. Next, we concentrated it to a solid content concentration of 5 wt. % using an evaporator, brought the pH to 10 and heat-treated it at 180°C in an autoclave for two hours. We produced a silica group microparticle (P-11) dispersion with solid content concentration of 20 wt. % in which the solvent was substituted by ethanol using an ultrafiltration membrane.

#### Manufacturing Base Material with Transparent Coating (A-11), (B-11)

We carried out the same operations as in manufacturing the base material with a transparent coating (A-1), (B-1) except that we used a silica group microparticle (P-11)

/11

dispersion instead of the silica group microparticle (P-1) dispersion in Practical Example 1 and obtained the base material with transparent coating (A-11), (B-11).

[0049] [Comparative Example 3]

Producing Silica Group Microparticles (P-12)

We mixed 100 g of a silica sol with a mean particle diameter of 5 nm and a  $\text{SiO}_2$  concentration of 20 wt. % and 1900 g of pure water, produced a reaction mother liquor and heated it to 95°C. The pH of this reaction mother liquor was 10.5. At the same time we added to the reaction mother liquor 9,000 g of a sodium silicate aqueous solution with 0.69 wt. % as  $\text{SiO}_2$  and 9,000 g of a sodium aluminate aqueous solution with 1.92 wt. % as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . During this time, we maintained the temperature of the reaction solution at 95°C. The pH of the reaction solution immediately after the sodium silicate and the sodium aluminate had been added was 12.5 and there was virtually no change thereafter. After this had been added in its entirety, we cooled the reaction solution to room temperature, washed it with an ultrafiltration membrane and produced an  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  kernel particle dispersion with a solid content concentration of 20 wt. %. We observed this kernel particle dispersion using a scanning electron microscope (SEM) and observed that besides silica group spherical particles, alumina group rod-shaped microparticles were present and many particles had coagulated with one another. As a result, we did not



carry out any steps after the first silica coating layer had been formed.

[0050]

[Table 1]

符号	核 粒 子		シリカ被覆層		外殻	シリカ系微粒子		
	種類	モル比 (MO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> )	第1層 厚 (nm)	第2層 厚 (nm)	厚 (nm)	モル比 (MO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> )	平均 粒子径 (nm)	屈折率
P-1	Al/Si	0.35	2	—	2	0.0021	30	1.31
P-2	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.31
P-3	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.32
P-4	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.28
P-5	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.28
P-6	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.30
P-7	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.25
P-8	Al/Si	0.75	4	5	9	0.0012	53	1.25
P-9	Sn/Si	0.35	2	8	10	0.0023	44	1.32
.....								
P-10	Al/Si	0.171	1	2	3	0.00796	30	1.40
P-11	Al/Si	0.288	3	7	10	0.0022	96	1.33
P-12	Al/Si	1.20	—	—	—	—	—	—

[captions:

1: Kernel Particle; 2: Silica Coating Layer; 3: Outer Shell; 4: Silica Group Microparticles; 5: Notation; 6: Type; 7: Mol Ratio (MO<sub>x</sub>); 8: First Layer Thickness; 9: Second Layer Thickness; 10: Thickness (nm); 11: Mol Ratio (MO<sub>x</sub>), 12: Mean Particle Diameter; 13: Index of Refraction

[0051]

[Table 2]

透明被膜付基材 (有機樹脂マトリックス)					
符号	全光線 透過率	ヘイズ	反射率	被膜 屈折率	密着性
	(%)	(%)	(%)		
A-1	96.0	0.5	0.5	1.34	◎
A-2	95.9	0.6	0.6	1.35	○
A-3	95.8	0.6	0.7	1.35	○
A-4	96.0	0.7	0.4	1.30	○
A-5	96.1	0.7	0.4	1.31	◎
A-6	95.7	0.7	0.6	1.34	○
A-7	96.5	0.8	0.2	1.27	○
A-8	96.7	0.8	0.3	1.26	◎
A-9	95.2	0.8	0.7	1.36	◎
.....					
A-10	94.3	1.8	1.0	1.43	○
A-11	93.7	2.5	0.5	1.37	○
A-12	—	—	—	—	—

[captions:

1: Base Material with Transparent Coating (Organic Resin Matrix); 2: Notation; 3: Total Beam Transmittivity; 4: Haze; 5: Reflectance; 6: Coating Index of Refraction; 7: Adhesiveness

[0052]

[Table 3]

透明被膜付基材 (シリコン樹脂マトリックス)

<u>符号</u>	<u>全光線</u> <u>透過率</u> (%)	<u>ヘイズ</u> (%)	<u>反射率</u> (%)	<u>被膜</u> <u>屈折率</u>
B-1	96.4	0.2	0.5	1.32
B-2	96.2	0.4	0.5	1.32
B-3	96.2	0.4	0.6	1.34
B-4	96.5	0.5	0.3	1.27
B-5	96.7	0.3	0.3	1.29
B-6	96.0	0.3	0.4	1.32
B-7	97.0	0.7	0.3	1.24
B-8	97.1	0.4	0.2	1.24
B-9	96.2	0.4	0.7	1.35
. . . . .				
B-10	94.8	0.7	0.8	1.41
B-11	94.0	1.2	0.7	1.36
B-12	—	—	—	—

[captions:

1: Base Material with Transparent Coating (Silicon Resin Matrix); 2: Notation; 3: Total Light Beam Transmittivity; 4: Haze; 5: Reflectance; 6: Coating Index of Refraction

[0053]

[Effect of Invention]

The present invention provides silica group microparticles with an extremely low index of refraction. In addition, the base material with transparent coating has a low index of refraction, has outstanding adhesiveness

/12

with resins and the like, has outstanding strength, reflection prevention performance and the like.

[Brief Explanation of Figure]

[Figure 1] A sectional view of the silica group microparticles in the present invention.

[Explanation of Notation]

10..outer shell

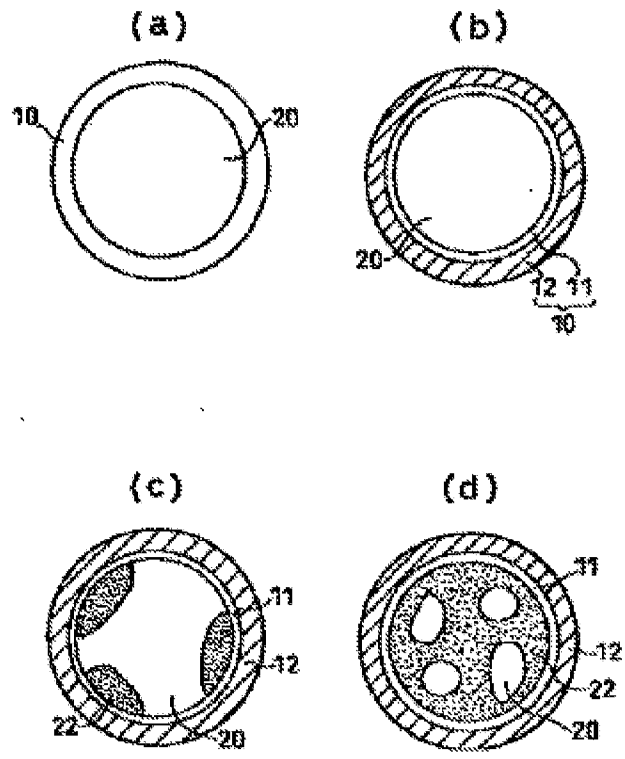
11..first silica coating layer

12..second silica coating layer

20..cavity

22..precursor substance

[Figure 1]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-233611  
(P2001-233611A)

(43)公開日 平成13年8月28日(2001.8.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 B 33/193		C 0 1 B 33/193	4 G 0 7 2
// C 0 9 C 1/28		C 0 9 C 1/28	4 J 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-48277(P2000-48277)

(22)出願日 平成12年2月24日(2000.2.24)

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社  
神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 西田 広泰

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 中井 満

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内

(74)代理人 100094341

弁理士 石田 政久

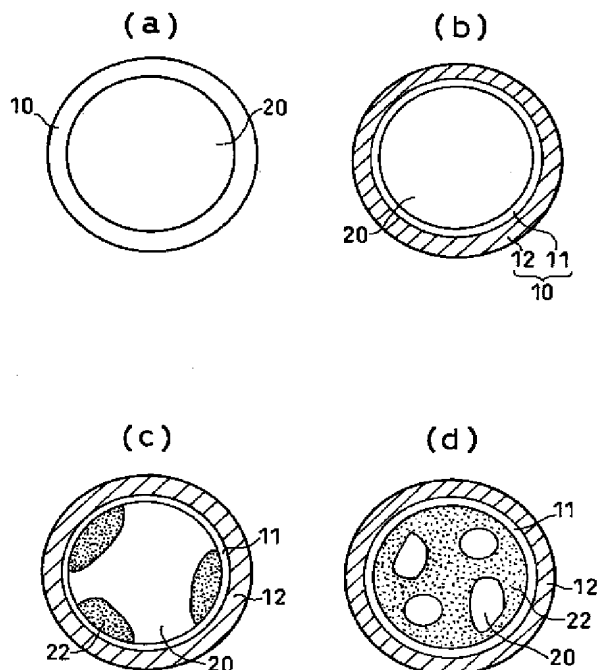
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ系微粒子、該微粒子分散液の製造方法、および被膜付基材

(57)【要約】

【課題】 低屈折率のシリカ系微粒子を得る。また、樹脂等との密着性、反射防止能に優れた被膜付基材を得る。

【解決手段】 シリカ系微粒子は、図1(a)に示すように、シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)10の内部に空洞20を有している。外殻10は細孔を有する多孔質なものであっても良いし、該細孔が閉塞されて空洞20を密封したものであっても良い。外殻10は図1(b)に示すように、第1シリカ被覆層11および第2シリカ被覆層12からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が5 nm～300 nmであるシリカ系微粒子であって、該微粒子は細孔を有する外殻の内部に空洞が形成されてなる中空球状であり、該空洞内に該微粒子調製時の溶媒および／または気体を包含してなることを特徴とするシリカ系微粒子。

【請求項2】 前記空洞を形成するための前駆体物質が該空洞内に残存してなる請求項1記載のシリカ系微粒子。

【請求項3】 前記外殻の厚さが1 nm～50 nmの範囲にあり、且つ平均粒子径の1/50～1/5の範囲にある請求項1または請求項2記載のシリカ系微粒子。

【請求項4】 前記外殻が複数の被覆層からなる請求項1～請求項3記載のシリカ系微粒子。

【請求項5】 前記細孔が閉塞され、前記空洞が前記外殻により密封されてなる請求項1～請求項4記載のシリカ系微粒子。

【請求項6】 下記工程(a)～工程(c)からなるシリカ系微粒子分散液の製造方法。

(a) 珪酸塩の水溶液および／または酸性珪酸液と、アルカリ可溶の無機化合物水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液または、必要に応じて種粒子が分散したpH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、シリカを $\text{SiO}_2$ で表し、シリカ以外の無機化合物を $\text{MO}_x$ で表したときのモル比 $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ が0.3～1.0の範囲にある核粒子分散液を調製する工程

(b) 前記核粒子分散液にシリカ源を添加して、核粒子に第1シリカ被覆層を形成する工程

(c) 前記分散液に酸を加え、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する工程

【請求項7】 前記除去を、核粒子分散液中の核粒子の濃度が酸化物に換算して0.1～50重量%の範囲で行う請求項6記載のシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の工程(c)で得られた微粒子分散液に、アルカリ水溶液と、化学式(1)で表される有機珪素化合物および／またはその部分加水分解物とを添加し、該微粒子に第2シリカ被覆層を形成する請求項6または請求項7記載のシリカ系微粒子分散液の製造方法。



〔但し、R：炭素数1～10の非置換または置換炭化水素基、X：炭素数1～4のアルコキシ基、シラノール基、ハロゲンまたは水素、n：0～3の整数〕

【請求項9】 請求項8で得られた微粒子分散液を50～350℃で水熱処理するシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項10】 請求項8または請求項9で得られた微粒子分散液を乾燥した後、大気圧下または減圧下、400～1200℃で加熱処理するシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項11】 請求項1～請求項5のいずれかに記載のシリカ系微粒子または請求項6～請求項10のいずれかに記載の製造方法によって得られたシリカ系微粒子と、被膜形成用マトリックスとを含む被膜が単独でまたは他の被膜とともに基材表面上に形成されてなる基材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外殻内部に空洞を有する中空球状のシリカ系微粒子、そのシリカ系微粒子分散液の製造方法、および前記シリカ系微粒子を含む被膜が基材表面上に形成された基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粒径が0.1～300 μm程度の中空シリカ粒子は公知である（特開平6-330606号公報、特開平7-013137号公報）。また、特表2000-500113号公報によれば、珪酸アルカリ金属水溶液から活性シリカをシリカ以外の材料からなるコア上に沈殿させ、該材料をシリカシェルを破壊させることなく除去することによって、稠密なシリカシェルからなる中空粒子を製造する方法が公知である。さらに、特開平11-029318号公報によれば、外周部が殻、中心部が中空で、殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったコア・シェル構造であるミクロンサイズの球状シリカ粒子が公知である。また、本発明者等は先に、多孔性の無機酸化物微粒子の表面をシリカ等で完全に被覆することにより、低屈折率の複合酸化物微粒子が得られることを提案している（特開平7-133105号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記特開平7-133105号公報に記載した発明を発展させたものであり、低屈折率のシリカ系微粒子を得ることを目的とするものであって、多孔質の複合酸化物粒子を核粒子として用いることにより、外殻内部に空洞を有する中空で球状のシリカ系微粒子を得るものである。また、本発明は前記中空で球状のシリカ系微粒子の分散液の製造方法、並びに、該シリカ系微粒子を含有する被膜を基材の表面に形成して、低屈折率で、樹脂等との密着性、強度、反射防止能等に優れた被膜付きの基材を提供することを目的とするものである。シリカ系微粒子の屈折率として、具体的に0.01乃至0.02以上の改善を目指し、被膜付基材については、波長550 nmの光線の反射率の値として、0.1%乃至0.2%以上の改善を目指すものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のシリカ系微粒子は、平均粒子径が5 nm～300 nmであるシリカ系微粒子であって、該微粒子は細孔を有する外殻の内部に空洞が形成されてなる中空球状であり、該空洞内に該微粒子調製時の溶媒および／または気体を包含してなること

を特徴とするものである。前記空洞を形成するための前駆体物質が該空洞内に残存してなることが好ましい。前記外殻の厚さが1 nm～50 nmの範囲にあり、且つ平均粒子径の1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。前記外殻が複数の被覆層からなることが好ましい。前記細孔が閉塞され、前記空洞が前記外殻により密封されてなることが好ましい。

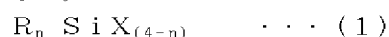
【0005】本発明のシリカ系微粒子分散液の製造方法は、下記工程(a)～工程(c)からなる。

(a) 珪酸塩の水溶液および／または酸性珪酸液と、アルカリ可溶の無機化合物水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液または、必要に応じて種粒子が分散したpH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、シリカを $\text{SiO}_2$ で表し、シリカ以外の無機化合物を $\text{MO}_x$ で表したときのモル比 $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ が0.3～1.0の範囲にある核粒子分散液を調製する工程

(b) 前記核粒子分散液にシリカ源を添加して、核粒子に第1シリカ被覆層を形成する工程

(c) 前記分散液に酸を加え、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する工程

【0006】前記除去は、核粒子分散液中の核粒子の濃度が酸化物に換算して0.1～50重量%の範囲で行うことが好ましい。前記工程(c)で得られた微粒子分散液に、アルカリ水溶液と、化学式(1)で表される有機珪素化合物および／またはその部分加水分解物とを添加し、該微粒子に第2シリカ被覆層を形成することが好ましい。



〔但し、R：炭素数1～10の非置換または置換炭化水素基、X：炭素数1～4のアルコキシ基、シラノール基、ハロゲンまたは水素、n：0～3の整数〕

前記得られた微粒子分散液を50～350℃で水熱処理することが好ましい。前記得られた微粒子分散液を乾燥した後、大気圧または減圧下、400～1200℃で加熱処理することが好ましい。

【0007】本発明の被膜付基材は、前記いずれかのシリカ系微粒子と被膜形成用マトリックスとを含む被膜が単独でまたは他の被膜とともに基材表面上に形成されてなるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

### 1. シリカ系微粒子

本発明のシリカ系微粒子は、図1(a)に示すように、シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)10の内部に空洞20を有している。シリカ系無機酸化物とは、①シリカ単一層、②シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、および、③前記①層と②層との二重層を包含する。外殻10は細孔を有する多孔質なものであっても良いし、該細孔が後述する操作により

閉塞されて空洞20を密封したものであっても良い。外殻10は図1(b)に示すように、第1シリカ被覆層11および第2シリカ被覆層12からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。第2シリカ被覆層12を設けることにより、外殻10の微細孔を閉塞させて外殻10を緻密化したり、更には、外殻10で内部の空洞20を密封した微粒子を得ることができるようになる。

【0009】第1シリカ被覆層の厚さは1～50 nm、特に、5～20 nmの範囲とすることが好ましい。第1シリカ被覆層の厚さが1 nm未満では、後述する球状核粒子の構成成分の一部を除去する際に粒子形状を保持することが困難となり、球状微粒子を得にくくなる。また、第2シリカ被覆層を形成する際に有機珪素化合物の部分加水分解物などが該核粒子の細孔に入り、核粒子構成成分の除去が困難となることがある。他方、第1シリカ被覆層の厚さが50 nmを越えて厚い場合は、次工程における核粒子を構成する成分の除去が困難となる。また、球状微粒子中の空洞の割合が減少して屈折率の低下が不充分となることがある。さらに、外殻10の厚さは、後述する平均粒子径の1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。これは、核粒子の構成成分の一部を除去する際、粒子径が大きくて外殻の厚さが薄い微粒子に対して酸による溶解除去を行うと、その反復操作により第1シリカ被覆層の細孔が大きくなり過ぎたり、破壊されて核粒子の球状を保持することができなくなるからである。第2シリカ被覆層の厚さは、第1シリカ被覆層11との合計厚さが前記1～50 nmの範囲となるようにすれば良く、特に、外殻10を緻密化する上では、20～49 nmの範囲が好適である。

【0010】空洞20には本シリカ系微粒子を調製するときに使用した溶媒および／または乾燥時に浸入する気体が存在している。また、空洞20には後記する空洞を形成するための前駆体物質22が残存していてもよい。前駆体物質22は図1(c)に示すように、外殻10に付着して僅かに残存していることもあるし、図1(d)に示すように、空洞20内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質22とは、第1シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 等の1種または2種以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 等を例示することができる。なお、この多孔質物質の細孔内にも前記溶媒あるいは気体が存在している。このときの構成成分の除去量が多くなると空洞20の容積が増大し、屈折率の低い球状微粒子が得られ、該球状微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反



射防止性能に優れる。

【0011】本発明の球状微粒子の平均粒子径は5～300nmの範囲にある。平均粒子径が5nm未満では球状微粒子における外殻10の体積割合が増加し、空洞20の容積の割合が低下するからであり、他方、平均粒子径が300nmを越えると安定した分散液が得にくくなり、また、該微粒子を含有する塗膜などの透明性が低下し易いからである。シリカ系球状微粒子の好ましい平均粒子径は10～200nmの範囲である。なお、上記平均粒子径は動的光散乱法によって求めることができる。

#### 【0012】2. 微粒子分散液の製造方法

本発明に係るシリカ系微粒子分散液の製造方法は、前記工程(a)～(c)からなる。以下、順次説明する。

##### (a) 核粒子分散液の調製

珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩、アンモニウム珪酸塩および有機塩基の珪酸塩から選ばれる1種または2種以上の珪酸塩が好ましく用いられる。アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸钠（水ガラス）や珪酸カリウムが、有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩または有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物などを添加したアルカリ性溶液も含まれる。酸性珪酸液としては、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で処理すること等によって、アルカリを除去して得られる珪酸液を用いることができ、特に、pH2～pH4、 $\text{SiO}_2$ 濃度が約7重量%以下の酸性珪酸液が好ましい。無機酸化物の原料として、アルカリ可溶の無機化合物を用いることが好ましく、前記した金属または非金属のオキソ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができ、より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、磷酸ナトリウム等が適当である。

【0013】核粒子分散液を調製するためには、予め、前記無機化合物のアルカリ水溶液を個別に調製するか、または、混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とするシリカとシリカ以外の無機酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加する。アルカリ水溶液中に添加するシリカ原料と無機化合物の添加割合は、シリカ成分を $\text{SiO}_2$ で表し、シリカ以外の無機化合物を $\text{MO}_x$ で表したときのモル比 $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ が0.3～1.0、特に、0.35～0.85の範囲となるようにすることが好ましい。 $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ が0.3未満では、前記した空洞容積が十分大きくなり、他方、 $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ が

1.0を越えると、球状の核粒子を得ることが困難となり、この結果、得られる中空微粒子中の空洞容積の割合が低下する。モル比 $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ が0.3～1.0の範囲にあれば、核粒子の構造は主として、珪素と珪素以外の元素が酸素を介在して交互に結合した構造となる。即ち、珪素原子の4つの結合手に酸素原子が結合し、この酸素原子にはシリカ以外の元素Mが結合した構造が多く生成し、後述の工程(c)でシリカ以外の元素Mを除去する際、元素Mに随伴させて珪素原子も珪酸モノマーやオリゴマーとして除去することができるようになる。

【0014】本発明の製造方法では、核粒子分散液を調製する際に種粒子の分散液を出発原料とすることも可能である。この場合には、種粒子として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{CeO}_2$ 等の無機酸化物またはこれらの複合酸化物、例えば、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。このような種粒子の分散液は、従来公知の方法によって調製することができる。例えば、上記無機酸化物に対応する金属塩、金属塩の混合物あるいは金属アルコキシド等に酸またはアルカリを添加して加水分解し、必要に応じて熟成することによって得ることができる。このpH10以上に調整した種粒子分散液中に前記化合物の水溶液を、上記したアルカリ水溶液中に添加する方法と同様にして、攪拌しながら添加する。この場合も、分散液のpH制御は行わず成り行きに任せる。このように、種粒子を種として核粒子を成長させると、成長粒子の粒径コントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。種粒子分散液に添加するシリカ原料および無機酸化物の添加割合は、前記したアルカリ水溶液に添加する場合と同じ範囲とする。上記したシリカ原料および無機酸化物原料はアルカリ側で高い溶解度をもっている。しかしながら、この溶解度の高いpH領域で両者を混合すると、珪酸イオンおよびアルミン酸イオンなどのオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出してコロイド粒子に成長したり、あるいは、種粒子上に析出して粒子成長が起こる。従って、コロイド粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも必要ではない。

【0015】上記核粒子分散液の調製に際し、シリカ原料として前記化学式(1)に示す有機珪素化合物の加水分解物をアルカリ水溶液中に添加しても良い。該有機珪素化合物としては、具体的に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニル

ジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、β-(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシトリプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルブモシラン、ジエチルシラン等が挙げられる。上記有機珪素化合物でnが1～3の化合物は親水性に乏しいので、予め加水分解しておくことにより、反応系に均一に混合できるようにすることが好ましい。加水分解には、これら有機珪素化合物の加水分解法として周知の方法を採用することができる。加水分解触媒として、アルカリ金属の水酸化物や、アンモニア水、アミン等の塩基性のものを用いた場合、加水分解後これらの塩基性触媒を除去して、酸性溶液にして用いることもできる。また、有機酸や無機酸などの酸性触媒を用いて加水分解物を調製した場合、加水分解後、イオン交換等によって酸性触媒を除去することが好ましい。なお、得られた有機珪素化合物の加水分解物は、水溶液の形態で使うことが望ましい。ここで水溶液とは加水分解物がゲルとして白濁した状態にない透明性を有している状態を意味する。

#### 【0016】(b) 第1シリカ被覆層の形成

添加するシリカ原料としては、シリカのアルカリ金属塩(水ガラス)を脱アルカリして得られる珪酸液が特に好ましい。核粒子の分散媒が水単独、または有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、珪酸液による被覆処理も可能である。珪酸液を用いる場合には、分散液中に珪酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えて珪酸液を核粒子表面に沈着させる。さらに、シリカ原料として、加水分解性の有機珪素化合物も使用することができる。加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式 $R_nSi$

$(OR')_{4-n}$ 〔但し、R、R'：アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭水素基、 $n=0, 1, 2$ または3〕で表されるアルコキシシランを用いることができ、特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましい。

【0017】添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、およびアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリ又は酸を添加した溶液を、前記核粒子分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成した珪酸重合物を該核粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。なお、アルコキシシランと前記珪酸液を併用して被覆処理を行うことも可能である。また、必要に応じてシリカ源以外の無機化合物を併用して被覆処理することもでき、前記した核粒子の調製に用いたアルカリ可溶の無機化合物を用いることができる。なお、シリカ原料と必要に応じて添加する無機化合物の添加量は、前記した厚さの被覆層を形成するに充分な量とする。第1シリカ被覆層は多数の細孔を有する多孔質なものとする必要がある。

#### 【0018】(c) 空洞の形成

前記第1被覆層により被覆した核粒子から、該核粒子を構成する元素の一部または全部を除去することにより、外殻としての第1被覆層の内部に空洞を有する中空球状微粒子を製造することができる。核粒子を構成する元素の一部または全部を除去するには、該核粒子分散液に鉱酸や有機酸を添加することによって溶解除去したり、あるいは、陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する方法を例示することができる。このときの核粒子分散液中の核粒子の濃度は処理温度によっても異なるが、酸化物に換算して0.1～50重量%、特に0.5～25重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%未満では第1シリカ被覆層におけるシリカの溶解が起きる可能性があると同時に、低濃度のために処理効率が悪い。また、核粒子の濃度が50重量%を越えると、核粒子を構成する元素の所望量を少ない回数で除去しにくくなる。これは、シリカ以外の元素は酸の添加により溶解しただけ除去できるのに対して、シリカの溶解度が低いために、シリカモノマー等が生じて直ちに粒子内に析出し、この結果、シリカが他の元素に随伴して除去される量が低減し、空洞が効率的に生成しないからである。

【0019】上記元素の除去は、得られるシリカ系微粒子の $MO_x/SiO_2$ が、0.0001～0.2、特に、0.0001～0.1となるまで行うことが好ましい。元素を除去した分散液は、限外濾過等の公知の洗浄方法により洗浄することができる。この場合、予め分散

液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオン等の一部を除去した後に限外濾過すれば、分散安定性の高い微粒子が分散したゾルが得られる。なお、必要に応じて有機溶媒で置換することによって有機溶媒分散ゾルを得ることができる。このようにして得られた分散ゾル中に分散したシリカ系微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層により構成され、内部の空洞には溶媒および／または気体が含有されたものとなる。また、核粒子を完全に除去しない場合には多孔質の物質が空洞内に残留する。従って、得られる中空微粒子は低屈折率となり、該中空微粒子を用いて形成される被膜が低屈折率となり、反射防止性能に優れた被膜が得られる。

#### 【0020】2-1. 外殻が複数の被覆層からなる微粒子分散液の製造方法

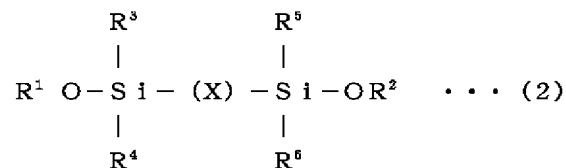
前記微粒子分散液の製造方法の(c)工程に続けて、更に第2シリカ被覆層の形成工程を付加することにより、外殻が複数の被覆層からなる中空球状シリカ系微粒子分散液を製造することができる。本工程における前記化学式(1)に示す有機珪素化合物としては、(b)工程で示した有機珪素化合物と同じものを用いることができる。化学式(1)において、 $n=0$ の有機珪素化合物を用いる場合はそのまま用いることができるが、 $n=1\sim 3$ の有機珪素化合物を用いる場合は前記工程(a)で用いる有機珪素化合物の部分加水分解物と同じものを用いることが好ましい。第2シリカ被覆層を形成することによって、外殻10の厚さを調整することができ、外殻10の厚さを最終的に1～50nmとすることが可能となる。また、第2シリカ被覆層を形成した後は前述のような除去工程を行わないので、被覆層は微細孔のみを有し、後述する水熱処理あるいは加熱処理工程で被覆層の細孔の減少あるいは消滅による緻密化が容易になる。

【0021】また、第2シリカ被覆層の形成に $n=1\sim 3$ の有機珪素化合物を用いる場合は有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このため、シランカップリング剤等で表面処理して用いることができるが、有機溶媒への分散性、樹脂との親和性等に優れているため、このような処理を特別に必要とすることもない。また、第2シリカ被覆層の形成に含フッ素有機珪素化合物を用いる場合は、F原子を含む被覆層が形成されるために、得られる粒子はより低屈折率となるとともに有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このような含フッ素有機珪素化合物としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリ

デカフルオロオクチルトリメトキシシラン、および下記〔化1〕として化学式(2)で表される化合物等が挙げられる。

【0022】

〔化1〕



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は互いに同一であっても異なってもよく、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$  は互いに同一であっても異なってもよく、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 $\text{X}$  は、 $-(\text{Ca Hb Fc})-$ を示し、 $a$  は2以上の偶数である整数、 $b$  と  $c$  は0以上の偶数である整数とする。)

【0023】例えば、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{12}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$  で表されるメトキシシランは上記化学式(2)で表される化合物の1つである。このようにして得られた分散液中に分散した中空微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層と第2シリカ層により構成される点を除いて、前記2.と同様の中空球状微粒子が得られる。

#### 【0024】2-2. 外殻が緻密化された微粒子分散液の製造方法

前記2-1.で得られた微粒子分散液を更に水熱処理することにより、外殻が緻密化された中空球状シリカ系微粒子分散液を得ることができる。即ち、第2シリカ被覆層を形成した微粒子分散液に、必要に応じてアルカリ水溶液を添加して好ましくはpH8～13の範囲に調整し、加熱処理する。このときの加熱処理温度は約50～350℃の範囲、特に100～300℃の範囲が好ましい。この水熱処理によって、被覆層の細孔を減少あるいは消失させることができ、シリカ系微粒子の緻密化された外殻の内部空洞には、溶媒および／または気体、更には多孔質の物質が残留することになる。なお、加熱処理に際しては、工程(c)で得た微粒子分散液の濃度を予め希釈して、あるいは濃縮して処理することができる。また、最後に、前記工程(c)と同様にして、水熱処理した分散液の洗浄を行ってもよい。

#### 【0025】2-3. 外殻により空洞を密封した微粒子分散液の製造方法

前記2-1.で得た微粒子分散液、または2-2.で得た微粒子分散液のうち外殻により空洞が完全に密封されていないものを、乾燥した後、大気圧または減圧下、400～1200℃(シリカの融点の1/3～融点未満の

温度)で加熱処理することによって、外殻により空洞を密封した中空球状シリカ系微粒子を得ることができる。加熱処理温度が400℃未満では、被覆層の細孔を完全に閉塞することができず、一方加熱処理温度が1200℃を越えるとシリカ系微粒子が互いに融着したり、球状を保持できないことがある。このようにして得られたシリカ系微粒子は、空洞に溶媒が存在しないために通常の溶媒では分散液を得ることは困難である。しかしながら、内部が気体または気体と多孔質物質のみからなるため、粒子の屈折率は極めて低く、この粒子を用いて得られる被膜は低屈折率であり、被膜付基材は反射防止性能に優れている。さらに、この粒子を積層した膜は優れた断熱効果を有しており、該粒子は断熱材としても有用である。

#### 【0026】4. 被膜付基材

続いて、本発明に係る被膜付基材について説明する。当該基材は、ガラス、ポリカーボネート、アクリル樹脂、PET、TAC等のプラスチックシート、プラスチックフィルム、プラスチックレンズ、プラスチックパネル等の基材、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板等の基材の表面に被膜を形成したものであり、前記用途によって異なるが被膜が単独であるいは基材上に保護膜、ハードコート膜、平坦化膜、高屈折率膜、絶縁膜、導電性樹脂膜、導電性金属微粒子膜、導電性金属酸化物微粒子膜、その他必要に応じて用いるプライマー膜等と組み合わせて形成されている。なお、組み合わせて用いる場合、本発明の被膜が必ずしも最外表面に形成されている必要はない。このような被膜は、後述する塗布液をディップ法、スプレー法、スピナー法、ロールコート法などの周知の方法で基材に塗布し、乾燥し、更に必要に応じて、焼成して得ることができる。

【0027】上記塗布液は、前記した分散液(ゾル)と被膜形成用マトリックスとの混合液であり、必要により有機溶媒が混合されることもある。被膜形成用マトリックスとは、基材の表面に被膜を形成し得る成分をいい、基材との密着性や硬度、塗工性等の条件に適合する樹脂等から選択して用いることができ、例えば、従来から用いられているポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、エマルジョン樹脂、水溶性樹脂、親水性樹脂、これら樹脂の混合物、さらにはこれら樹脂の共重合体や変性体などの塗料用樹脂、または、前記アルコキシシラン等の加水分解性有機珪素化合物等が挙げられる。

【0028】マトリックスとして塗料用樹脂を用いる場合には、例えば、前記ゾルの分散媒としての水をアルコール等の有機溶媒で置換した有機溶媒分散ゾル、好ましくは前記有機基を含む中空微粒子を用いることができ、必要に応じて前記微粒子を公知のカップリング剤で処理

した後、有機溶媒に分散させた有機溶媒分散ゾルと塗料用樹脂とを適当な有機溶剤で希釈して、塗布液とすることができる。この場合、塗料用樹脂の分子量あるいは粒子径が小さい場合は、塗料用樹脂がシリカ系微粒子の空洞内に入ることがないように前記2-2. または2-3. で述べたシリカ系微粒子分散液(またはシリカ系微粒子)を用いることが好ましい。一方、塗料用樹脂の分子量あるいは粒子径が大きい場合は、塗料用樹脂が中空微粒子の空洞内に入ることがないから、被膜形成時に空洞内の溶媒を蒸発飛散させてより低屈折率効果を発現するためには、前記2. または2-1. で述べたシリカ系微粒子分散液を用いることが好ましい。

【0029】一方、マトリックスとして加水分解性有機珪素化合物を用いる場合には、例えば、アルコキシシランとアルコールの混合液に、水および触媒としての酸またはアルカリを加えることにより、アルコキシシランの部分加水分解物を得、これに前記ゾルを混合し、必要に応じて有機溶剤で希釈して、塗布液とすることができる。マトリックスとして加水分解性有機珪素化合物を用いる場合、加水分解物の分子量または粒子径が大きい場合は、前記2. または2-1. で述べたシリカ系微粒子の空洞内に入ることではないものの、得られる被膜の強度あるいは基材との密着性が低下することがあり、このためマトリックスとして分子量または粒子径が小さい加水分解物を用いる。この場合には、通常前記2-2. または2-3. で述べたシリカ系微粒子分散液(またはシリカ系微粒子)を用いることが好ましい。

【0030】塗布液中のシリカ系微粒子とマトリックスの重量割合は、シリカ系微粒子/マトリックス=1/99~9/1の範囲が好ましい。重量比が9/1を越えると被膜の強度が不足して実用性に欠ける一方、1/99未満では当該シリカ系微粒子の添加効果が現れない。上記基材の表面に形成される被膜の屈折率は、シリカ系微粒子とマトリックス成分等の混合比率および使用するマトリックスの屈折率によっても異なるが、1.20~1.42と低屈折率となる。なお、本発明のシリカ系微粒子自体の屈折率は、1.20~1.38であった。これは、本発明の2. または2-1. で述べたシリカ系微粒子では、分散媒が空洞内に入り込んでも被膜乾燥時に分散媒が脱離して空隙となると共に、外殻が微細孔を有しかつ外殻の厚さが前述の範囲に制御されているため、樹脂等の被膜形成成分は外殻に止まり、樹脂が硬化した後は外殻の細孔が遮断されてシリカ系微粒子内部の空洞が保持されるからである。また、本発明の2-2. または2-3. で述べたシリカ系微粒子では、外殻が緻密化されて空洞内に低屈折率の溶媒および/または気体が充填ないしは密封されているのでマトリックス成分が空洞内に入ることがないからである。

【0031】さらに、上記した被膜付基材において、基材の屈折率が1.60以下の場合には、基材表面に屈折

率が1.60以上の被膜(以下、中間被膜という。)を形成した上で、前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜を形成することが推奨される。中間被膜の屈折率が1.60以上であれば前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜の屈折率との差が大きく反射防止性能に優れた被膜付基材が得られる。中間被膜の屈折率は、用いる金属酸化物微粒子の種類、金属酸化物と樹脂等の混合比率および使用する樹脂の屈折率によって調整することができる。中間被膜の被膜形成用塗布液は、金属酸化物粒子と被膜形成用マトリックスとの混合液であり、必要により有機溶媒が混合される。被膜形成用マトリックスとしては前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜と同様のものを用いることができ、同一の被膜形成用マトリックスを用いることにより、両被膜間の密着性に優れた被膜付基材が得られる。

#### 【0032】

【実施例】以下に示す実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

#### 【0033】〔実施例1〕

##### シリカ系微粒子(P-1)の調製

平均粒径5nm、 $\text{SiO}_2$ 濃度20重量%のシリカゾル100gと純水1900gの混合物を80℃に加熱した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に $\text{SiO}_2$ として1.17重量%の珪酸ナトリウム水溶液9000gと $\text{Al}_2\text{O}_3$ として0.83重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9000gとを同時に添加した。その間、反応液の温度を80℃に保持した。反応液のpHは添加直後、12.5に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度20重量%の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した。(工程(a))

この核粒子分散液500gに純水1,700gを加えて98℃に加熱し、この温度を保持しながら、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られた珪酸液( $\text{SiO}_2$ 濃度3.5重量%)3,000gを添加して第1シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液を得た。(工程(b))

ついで、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度13重量%になった第1シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液500gに純水1,125gを加え、さらに濃塩酸(35.5%)を滴下してpH1.0とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH3の塩酸水溶液10Lと純水5Lを加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、ついで限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換して、固形分濃度20重量%の第1シリカ被覆層を形成したシリカ系微粒子(P-1)の分散液を調製した。

#### (工程(c))

このシリカ系微粒子(P-1)の第1シリカ被覆層の厚さ、平均粒径、 $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$ (モル比)、および屈折率を表1に示す。ここで、平均粒径は動的光散乱法により

測定し、屈折率は標準屈折液としてCARGILL製のSeries A、AAを用い、以下の方法で測定した。

#### 【0034】粒子の屈折率の測定方法

(1)複合酸化物分散液をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させる。

(2)これを120℃で乾燥し、粉末とする。

(3)屈折率が既知の標準屈折液を2、3滴ガラス板上に滴下し、これに上記粉末を混合する。

(4)上記(3)の操作を種々の標準屈折液で行い、混合液が透明になったときの標準屈折液の屈折率を微粒子の屈折率とする。

#### 【0035】透明被膜付基材(A-1)の製造

シリカ系微粒子(P-1)の分散液を限外濾過膜に通し、分散媒の水をエタノールに置換した。このエタノールゾル(固形分濃度5重量%)50gと、アクリル樹脂(ヒタロイド1007、日立化成(株)製)3gおよびイソプロパノールとn-ブタノールの1/1(重量比)混合溶媒47gとを十分に混合して塗布液を調製した。この塗布液をPETフィルムにバーコーター法で塗布し、80℃で、1分間乾燥させて、透明被膜の膜厚が100nmの透明被膜付基材(A-1)を得た。この透明被膜付基材(A-1)の全光線透過率、ヘイズ、波長550nmの光線の反射率および被膜の屈折率を表2に示す。全光線透過率およびヘイズは、ヘイズメーター(スガ試験機(株)製)により、反射率は分光光度計(日本分光社、Ubest-55)により夫々測定した。また、被膜の屈折率は、エリブソメーター(ULVAC社製、EMS-1)により測定した。なお、未塗布のPETフィルムは全光線透過率が90.7%、ヘイズが2.0%、波長550nmの光線の反射率が7.0%であった。

【0036】また、透明被膜付基材(A-1)の表面にナイフで縦横1mmの間隔で11本の平行な傷を付け100個の升目を作り、これにセロファンテープを接着し、次いで、セロファンテープを剥離したときに被膜が剥離せず残存している升目の数を、以下の3段階に分類することによって密着性を評価した。結果を表2に示す。

残存升目の数90個以上 : ◎

残存升目の数85~89個 : ○

残存升目の数84個以下 : △

#### 【0037】透明被膜付基材(B-1)の製造

エチルシリケート( $\text{SiO}_2$ 濃度28重量%)20g、エタノール45gおよび純水5.33gの混合溶液に少量の塩酸を添加して、エチルシリケートの部分加水分解物を含むマトリックスを得た。このマトリックスに、シリカ系微粒子(P-1)の分散液をエタノールと溶媒置換したエタノールゾル(固形分濃度18重量%)16.7gを混合して塗布液を調製した。この塗布液を透明ガラス板の表面に500rpm、10秒の条件でスピナー法により塗布した後、160℃で30分間、加熱処理して透明被膜の膜厚が200nmの透明被膜付基材

(B-1)を得た。この透明被膜付基材 (B-1)の全光線透過率、ヘイズ、波長550nmの光線の反射率および被膜の屈折率を表3に示す。なお、未塗布のガラス基板は、全光線透過率が92.0%、ヘイズが0.7%、波長550nmの光線の反射率が4.0%であった。

#### 【0038】〔実施例2〕

##### シリカ系微粒子 (P-2)の調製

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の調製と同様にして、工程(a)を経て、第1シリカ被覆層を形成した核粒子分散液を得た(工程(b))後、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度13重量%になった第1シリカ被覆層を形成した核粒子分散液500gに純水1,125gを加え、さらに濃塩酸(35.5%)を滴下してpH1.0とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH3の塩酸水溶液10Lと純水5Lを加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第1シリカ被覆層を形成した核粒子の構成成分の一部を除去した $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 多孔質粒子の分散液を調製した(工程(c))。上記多孔質粒子分散液1500gと、純水500g、エタノール1,750gおよび28%アンモニア水626gとの混合液を35℃に加温した後、エチルシリケート( $\text{SiO}_2$  28重量%)104gを添加し、第1シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第2シリカ被覆層を形成した。次いで、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-2)の分散液を調製した。この微粒子 (P-2)を走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察したところ、多くの微粒子は図1(d)のように観察された。

#### 【0039】透明被膜付基材 (A-2)、(B-2)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-2)の分散液を用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-2)、(B-2)を得た。

#### 【0040】〔実施例3〕

##### シリカ系微粒子 (P-3)の調製

実施例2のシリカ系微粒子 (P-2)の調製と同様にして、第1シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第2シリカ被覆層を形成した。次いで、エバポレーターで固形分濃度5重量%まで濃縮した後、濃度15重量%のアンモニア水を加えてpH1.0とし、オートクレーブで180℃、2時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-3)の分散液を調製した。この微粒子 (P-3)を走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察したところ、多くの微粒子は図1(d)のように観察された。

##### 透明被膜付基材 (A-3)、(B-3)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-3)の分散液を用いた以外は実施例1

の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-3)、(B-3)を得た。

#### 【0041】〔実施例4〕

##### シリカ系微粒子 (P-4)の調製

実施例3で得たシリカ系微粒子 (P-3)の分散液を乾燥し、次いで850℃で2時間加熱処理してシリカ系微粒子 (P-4)を調製した。この微粒子 (P-4)を走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察したところ、多くの微粒子は図1(d)のように観察された。

##### 透明被膜付基材 (A-4)、(B-4)の製造

シリカ系微粒子 (P-4)をエタノールに分散させて固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-4)の分散液とし、これを実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-4)、(B-4)を得た。

#### 【0042】〔実施例5〕

##### シリカ系微粒子 (P-5)の調製

実施例1の工程(a)において、 $\text{SiO}_2$ として0.98重量%の珪酸ナトリウム水溶液と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ として1.02重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液とを使用した以外は実施例2と同様にして、第1シリカ被覆層および第2シリカ被覆層を形成した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-5)の分散液を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-5)、(B-5)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-5)の分散液を用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-5)、(B-5)を得た。

#### 【0043】〔実施例6〕

##### シリカ系微粒子 (P-6)の調製

実施例5と同様にして、第1シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第2シリカ被覆層を形成した後、エバポレーターで固形分濃度5重量%まで濃縮し、濃度15重量%のアンモニア水を加えてpH1.0とし、オートクレーブで180℃、2時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-6)の分散液を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-6)、(B-6)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-6)の分散液を用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-6)、(B-6)を得た。

#### 【0044】〔実施例7〕

##### シリカ系微粒子 (P-7)の調製

実施例6で得たシリカ系微粒子 (P-6)の分散液を乾燥し、次いで800℃で2時間加熱処理してシリカ系微粒子 (P-7)を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-7)、(B-7)の製造

シリカ系微粒子 (P-7) をエタノールに分散させて固形分濃度 20 重量%のシリカ系微粒子 (P-7) の分散液とし、これを実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-7)、(B-7) を得た。

#### 【0045】〔実施例 8〕

##### シリカ系微粒子 (P-8) の調製

実施例 1 の工程(a) において、 $\text{SiO}_2$  として 0.76 重量%の珪酸ナトリウム水溶液と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 1.25 重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液とを使用した以外は実施例 2 と同様にして、第 1 シリカ被覆層および第 2 シリカ被覆層を形成した固形分濃度 20 重量%のシリカ系微粒子 (P-8) の分散液を調製した。この微粒子 (P-8) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (c) のように観察された。

##### 透明被膜付基材 (A-8)、(B-8) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-8) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-8)、(B-8) を得た。

#### 【0046】〔実施例 9〕

##### シリカ系微粒子 (P-9) の調製

平均粒径 5 nm、 $\text{SiO}_2$  濃度 20 重量%のシカゾル 100 g と純水 1900 g の混合物を 80℃に加熱した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に  $\text{SiO}_2$  として 0.96 重量%の珪酸ナトリウム水溶液 9000 g と  $\text{SnO}_2$  として 1.04 重量%の錫酸カリウム水溶液 9000 g とを同時に添加した。その間、反応液の温度を 80℃に保持した。反応液の pH は添加直後、12.5 に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 20 重量%の  $\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  核粒子分散液を調製した。次いで実施例 1 と同様にして、第 1 シリカ被覆層を形成した後、脱 Sn 処理を行い、実施例 2 と同様にして第 2 シリカ被覆層の形成を行うことにより、シリカ系微粒子 (P-9) の分散液を調製した。この微粒子 (P-9) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (d) のように観察された。

##### 透明被膜付基材 (A-9)、(B-9) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-9) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-9)、(B-9) を得た。

#### 【0047】〔比較例 1〕

##### シリカ系微粒子 (P-10) の調製

実施例 1 の工程(a) において、 $\text{SiO}_2$  として 1.5 重量%の珪酸ナトリウム水溶液と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 0.5 重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液とを使用した以

外は実施例 3 と同様にして水熱処理を行い、固形分濃度 20 重量%のシリカ系微粒子 (P-10) の分散液を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-10)、(B-10) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-10) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-10)、(B-10) を得た。

#### 【0048】〔比較例 2〕

##### シリカ系微粒子 (P-11) の調製

平均粒径 5 nm、 $\text{SiO}_2$  濃度 20 重量%のシカゾル 10 g と純水 190 g とを混合して反応母液を調製し、95℃に加熱した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に  $\text{SiO}_2$  として 1.5 重量%の珪酸ナトリウム水溶液 24,900 g と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 0.5 重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液 36,800 g とを同時に添加した。その間、反応液の温度を 95℃に保持した。反応液の pH は、珪酸ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウムの添加直後、12.5 に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 20 重量%の  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  核粒子分散液を調製した。次いで、この核粒子分散液 500 g を採取し、純水 1,700 g を加えて 98℃に加熱し、この温度を保持しながら、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られた珪酸液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 3.5 重量%) 3,000 g を添加して核粒子表面に第 1 シリカ被覆層を形成した。得られた核粒子分散液を、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 13 重量%に調整したのち、核粒子分散液 500 g に純水 1,125 g を加え、さらに濃塩酸 (35.5%) を滴下して pH 1.0 とし、脱アルミニウム処理を行ったのち、pH 3 の塩酸水溶液 10 L と純水 5 L を加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子分散液を調製した。上記第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子分散液 1500 g と、純水 500 g、エタノール 1,750 g および 28%アンモニア水 626 g との混合液を 35℃に加熱した後、エチルシリケート ( $\text{SiO}_2$  28 重量%) 104 g を添加し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面にエチルシリケートの加水分解重縮合物で第 2 シリカ被覆層を形成した。次いで、エバポレーターで固形分濃度 5 重量%まで濃縮した後、濃度 15 重量%のアンモニア水を加えて pH 10 とし、オートクレーブで 180℃、2 時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度 20 重量%のシリカ系微粒子 (P-11) の分散液を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-11)、(B-11) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-11) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして

て、透明被膜付基材 (A-11)、(B-11)を得た。

#### 【0049】〔比較例3〕

##### シリカ系微粒子 (P-12) の調製

平均粒径5nm、 $\text{SiO}_2$  濃度20重量%のシリカゾル100gと純水1900gとを混合して反応母液を調製し、95℃に加熱した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に $\text{SiO}_2$  として0.69重量%の珪酸ナトリウム水溶液9,000gと、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として1.92重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9,000gとを同時に添加した。その間、反応液の温度を95℃に保持した。反応液のpHは、珪酸ナトリウムおよび

アルミン酸ナトリウムの添加直後、12.5に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度20重量%の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した。この核粒子分散液を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、シリカ系の球状微粒子の他にアルミナ系の棒状微粒子が混在し、かつ多くの粒子は互いに凝集していた。このため、第1シリカ被覆層の形成以後の工程は実施しなかった。

#### 【0050】

【表1】

符号	核 粒 子		シリカ被覆層		外殻 厚 (nm)	シ リ カ 系 微 粒 子		
	種類	モル比 (MO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> )	第1層	第2層		モル比 (MO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> )	平均 粒子径 (nm)	屈折率
			厚 (nm)	厚 (nm)				
P-1	Al/Si	0.35	2	—	2	0.0021	30	1.31
P-2	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.31
P-3	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.32
P-4	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.28
P-5	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.28
P-6	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.30
P-7	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.25
P-8	Al/Si	0.75	4	5	9	0.0012	53	1.25
P-9	Sn/Si	0.35	2	8	10	0.0023	44	1.32
.....								
P-10	Al/Si	0.171	1	2	3	0.00796	30	1.40
P-11	Al/Si	0.288	3	7	10	0.0022	96	1.33
P-12	Al/Si	1.20	—	—	—	—	—	—

#### 【0051】

【表2】

透明被膜付基材 (有機樹脂マトリックス)					
符号	全光線透過率	ヘイズ	反射率	被膜屈折率	密着性
	(%)	(%)	(%)		
A-1	96.0	0.5	0.5	1.34	◎
A-2	95.9	0.6	0.6	1.35	○
A-3	95.8	0.6	0.7	1.35	○
A-4	96.0	0.7	0.4	1.30	○
A-5	96.1	0.7	0.4	1.31	◎
A-6	95.7	0.7	0.6	1.34	○
A-7	96.5	0.8	0.2	1.27	○
A-8	96.7	0.8	0.3	1.26	◎
A-9	95.2	0.8	0.7	1.36	◎
.....					
A-10	94.3	1.8	1.0	1.43	○
A-11	93.7	2.5	0.5	1.37	○
A-12	—	—	—	—	—

#### 【0052】

【表3】

##### 透明被膜付基材 (シリコン樹脂マトリックス)

符号	全光線透過率	ヘイズ	反射率	被膜屈折率
	(%)	(%)	(%)	
B-1	96.4	0.2	0.5	1.32
B-2	96.2	0.4	0.5	1.32
B-3	96.2	0.4	0.6	1.34
B-4	96.5	0.5	0.3	1.27
B-5	96.7	0.3	0.3	1.29
B-6	96.0	0.3	0.4	1.32
B-7	97.0	0.7	0.3	1.24
B-8	97.1	0.4	0.2	1.24
B-9	96.2	0.4	0.7	1.35
.....				
B-10	94.8	0.7	0.8	1.41
B-11	94.0	1.2	0.7	1.36
B-12	—	—	—	—

#### 【0053】

【発明の効果】本発明によれば、非常に低屈折率のシリカ系微粒子を得ることができる。また、本発明の被膜付基材は、低屈折率で、樹脂等との密着性、強度、反射防止能等に優れる。



【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のシリカ系微粒子の断面図である。

【符号の説明】

10 外殻

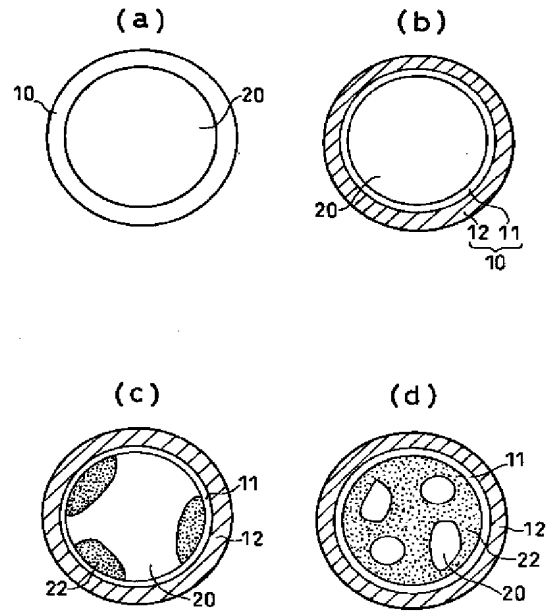
11 第1シリカ被覆層

12 第2シリカ被覆層

20 空洞

22 前駆体物質

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 俵迫 祐二  
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内  
(72)発明者 小松 通郎  
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB05 BB16 DD08 GG01  
GG03 HH21 HH28 JJ21 KK03  
NN21 QQ09 RR19 SS02 SS12  
TT02 UU04 UU07  
4J037 AA18 CB23 CC28 DD05 DD06  
EE03 EE11 EE16 EE25 EE43  
EE46 FF02